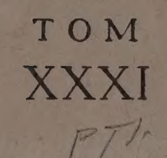
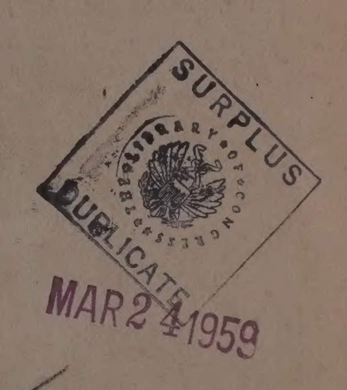
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI





1
ВЫПУСК

ЯНВАРЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXI, 1957 г.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРА НАИБОЛЬШЕЙ АКТИВНОСТИ *

М. И. Темкин

Эта статья посвящена процессам гетерогенного катализа и некоторым лизким к ним реакциям газов с твердыми телами. Из двух больших групп, а которые могут быть разбиты главные каталитические механизмы:) окислительно-восстановительные реакции и 2) кислотно-основные эакции,— будут рассматриваться лишь примеры реакций, принадлежа-их к первой группе.

Для гетерогенного катализа, как и для катализа вообще, мыслимы ледующие типы действия катализаторов:

1. В ходе реакции катализатор образует с исходными веществами про-эжуточные ссединения в широком смысле слова. При гетерогенном ката-изе промежуточными соединениями являются химически адсорбирован-ые частицы «поверхностные соединения». Такой путь протекания реак-ии обозначают как «стадийный катализ».

Представим энергетические соотношения при элементарных актах эакции в виде многомерной поверхности, дающей потенциальную энер-ию реагирующей системы, как функцию координат атомов. При стадий-эм катализе на этой поверхности, кроме минимумов, отвечающих началь-эму и конечному состоянию, будет существовать один или несколько инимумов, отвечающих промежуточным соединениям. Сечение такой оверхности, отвечающее наивыгоднейшему пути реакции, схематически редставлено на рис. 1,*а*.

2. Катализатор участвует своим химическим сродством в образовании ереходного состояния (активированного комплекса), но не образует про-ежуточных соединений в указанном выше смысле. Такой тип катализа оответствует терминам «действие контактом», «деформационный ката-из» и т. п.

В этом случае поверхность потенциальной энергии не содержит других инимумов, кроме тех, которые соответствуют начальному и конечному остоянию. Соответствующее сечение поверхности представлено на рис. 1,*б*.

В последние годы ряд авторов, из них в наиболее общей форме Н. Н. Се-енов и В. В. Воеводский [1—6], выдвигают гипотезы о цепных механиз-ах гетерогенного катализа. Такие механизмы близки к представлению стадийном катализе, поскольку они включают образование реакционно-пособных промежуточных ссединений, но в то же время имеют и спе-ифические черты, обычные для цепных схем. Имеющиеся по этому во-росу опытные данные [4] еще недостаточны для определенных выводов.

Представляет большой интерес задача нахождения новых эксперимен-альных путей для определения длины цепей при гетерогенном катализе. Одним из таких путей могло бы служить изучение совместного действия онизирующих излучений и катализатора, если бы излучение приводило зарождению цепей, развивающихся далее на поверхности катализатора.

* Этой статьей Редакция возобновляет печатание серии обобщающих статей по-вященных актуальным вопросам современной физической химии. Редакция просит итателей присылать свои соображения и пожелания по содержанию этих статей и казывать те проблемы физической химии, которые по их мнению заслуживают свещения в статьях такого рода.

Суждение об относительной распространенности указанных типов каталитического действия может быть сделано на основе обобщения данных по механизму отдельных каталитических реакций. Как будет показано ниже, простая схема механизма реакции, относящаяся к типу стадийного катализа, позволяет получить кинетические уравнения ряда реакций, как частные случаи общего рассмотрения.

Указанная схема дает также возможность обсудить проблему, в общей форме выдвинутую А. А. Баландиным [7], о том, какой катализатор для данной реакции будет показывать наибольшую удельную активность (т. е. активность единицы поверхности) и можно ли произвести выбор наиболее активного катализатора на основе данных по энергиям связи атомов с поверхностью катализатора или других данных термодинамического характера. Эту проблему можно считать одной из центральных для теории подбора катализаторов.

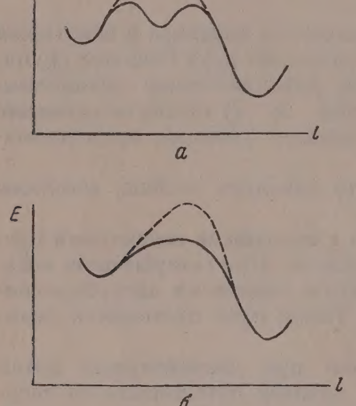


Рис. 1. E — потенциальная энергия, l — реакционная координата; пунктир — энергетический профиль в отсутствие катализатора; сплошная кривая — то же, в присутствии катализатора

ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА МЕХАНИЗМА ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ

Мы будем обсуждать газовые реакции, хотя результаты допускают использование их и для реакций в растворах. Рассмотрение относится к кинетической области, т. е. предполагается, что диффузионное торможение реакции отсутствует.

Пусть на поверхности гетерогенного катализатора протекает обратимая реакция

$$A_1 + A_2 + \ldots + B_1 + B_2 \rightleftarrows X_1 + X_2 + \ldots + Y_1 + Y_2 + \ldots \tag{1}$$

Здесь A_1, A_2, ..., B_1, B_2, ... — газообразные исходные вещества, а X_1, X_2, ..., Y_1, Y_2, ... — газообразные продукты реакции.

Примем, что эта реакция включает в качестве промежуточного вещества частицу I, находящуюся на поверхности в химически адсорбированном состоянии. Это состояние мы обозначим (I), заключая символ частицы в скобки. Пустые скобки ( ) будут обозначать свободное место на поверхности. (I) образуется из части исходных молекул A_1, A_2, ..., а затем реагирует с другими исходными молекулами B_1, B_2, ... Таким образом реакция протекает в две стадии:

$$1)\ A_1 + A_2 + \ldots + (\ ) \rightleftarrows X_1 + X_2 + \ldots + (I); \tag{2}$$

$$2)\ B_1 + B_2 + \ldots + (I) \rightleftarrows Y_1 + Y_2 + \ldots + (\ ). \tag{3}$$

Часть продуктов реакции — X_1, X_2, ... образуется в первой, а часть — Y_1, Y_2 — во второй стадии.

Приведенная схема является, в сущности, простейшей из мыслимых схем с участием промежуточных веществ — она включает только одну промежуточную частицу. Поэтому мы будем называть ее простой двустадийной схемой. Очевидно, что число стадий и промежуточных частиц может быть больше. Несмотря на это, схема, выражаемая уравнениями (2) и (3), позволяет описать (иногда с некоторыми упрощениями) механизм целого ряда реакций, в том числе реакций, имеющих большое значение в химической технологии, как это будет показано на примерах.

Реакция водяного газа. Механизм этой реакции (называемой гакже конверсией окиси углерода) на катализаторе Fe_3O_4, установленный на основе кинетического исследования [8], полностью отвечает простой двустадийной схеме. Суммарная реакция

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 \quad (4)$$

складывается из стадий:

$$1)\ H_2O + (\ \ ) = H_2 + (O); \quad (5)$$

$$2)\ CO + (O) = CO_2 + (\ \ ). \quad (6)$$

Соответствие между уравнениями (1) — (3) и (4) — (6) устанавливается следующей таблицей:

A_1	B_1	X_1	Y_1	(I)
H_2O	CO	H_2	CO_2	(O)

(7)

Поскольку реакция протекает, по-видимому, на частично восстановленной поверхности Fe_3O_4, в данном случае было бы естественнее обозначить стадию $CO + (O)$, как первую. Чтобы достичь согласия с обобщенной схемой, нумерация стадий изменена.

Изотопный обмен. Обмен тяжелым кислородом между CO_2 и CO был изучен на поверхности Fe_3O_4 [9], а также на поверхности угля [10]. Реакция

$$CO_2 + CO^{18} = CO + CO^{18}O, \quad (8)$$

протекает по схеме:

$$1)\ CO_2 + (\ \ ) = CO + (O), \quad (9)$$

$$2)\ CO^{18} + (O) = CO^{18}O + (\ \ ), \quad (10)$$

являющейся частным случаем простой двустадийной схемы, в соответствии с таблицей:

A_1	B_1	X_1	Y_1	(I)
CO_2	CO^{18}	CO	$CO^{18}O$	(O)

(11)

Такого же рода механизмы мыслимы и в других случаях изотопного обмена. Так, например, обмен

$$HDO + H_2 = H_2O + HD \quad (12)$$

на Ni и подобных поверхностях может протекать по схеме:

$$1)\ HDO + (\ \ ) = HD + (O), \quad (13)$$

$$2)\ H_2 + (O) = H_2O + (\ \ ). \quad (14)$$

Реакции углекислого газа и водяного пара с углем. Хотя реакция

$$CO_2 + C = 2CO \quad (15)$$

не является гетерогенно-каталитической, ее механизм может быть представлен схемой, по существу не отличающейся от рассмотренных. Кислород, химически адсорбированный на поверхности угля, удаляется с нее в виде CO [11], поэтому можно отождествить, в случае поверхности угля, (O) и (CO). Учитывая это, стадии реакции (15) могут быть представлены следующим образом [12, 10]:

$$1)\ CO_2 + C(\ \ ) = CO + (CO), \quad (16)$$

$$2)\ (CO) = CO + (\ \ ), \quad (17)$$

в согласии с простой двустадийной схемой, как показывает таблица:

A_1	B_1	X_1	Y_1	(I)
CO_2	—	CO	CO	(CO)

(18)

Сходство кинетики реакции

$$H_2O + C = H_2 + CO \quad (19)$$

с кинетикой реакции (15) [13] дает основание предполагать, что реакция (19) имеет следующий механизм:

$$1)\ H_2O + C(\ \ ) = H_2 + (CO), \quad (20)$$

$$2)\ (CO) = CO + (\ \ ). \quad (21)$$

Нетрудно видеть, что реакции (4), (8), (12), (15) и (19) образуют группу взаимно связанных процессов, имеющих общие стадии. Действительно, стадии (10) и (9) совпадают со стадией (6) в прямом и обратном направлении, а также со стадией (16); таково же взаимоотношение стадий (13) и (14) со стадией (5), а также (20). Далее, совпадают стадии (17) и (21). Поэтому кинетические характеристики рассмотренных реакций при протекании их на одной и той же поверхности связаны определенными соотношениями. Зная скорость реакции (4) на Fe_3O_4, можно предсказать скорость реакции (8) на этом катализаторе, а исходя из данных по скорости реакции (15), можно предсказать скорость реакции (8) на поверхности угля. Ожидаемые соотношения наблюдаются на опыте [9, 10], что подтверждает излагаемые представления о механизме реакций.

С и н т е з а м м и а к а. Кинетика синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \quad (22)$$

изучена как на железе [14], так и на ряде других металлов [15]. Механизм реакции, отвечающий кинетическим данным, во всех случаях один и тот же. Его можно представить в упрощенной форме, если пренебречь диссоциацией молекулы N_2 на атомы N при хемосорбции и принять, что N_2 в адсорбированном состоянии занимает одно место на поверхности:

$$1)\ N_2 + (\ \ ) = (N_2), \quad (23)$$

$$2)\ (N_2) + 3H_2 = 2NH_3 + (\ \ ). \quad (24)$$

Мы приходим к простой двустадийной схеме:

$$\frac{A_1 \quad B_1 \quad B_2 \quad B_3 \quad X_1 \quad Y_1 \quad Y_2 \quad (I)}{N_2 \quad H_2 \quad H_2 \quad H_2 \quad - \quad NH_3 \quad NH_3 \quad (N_2)}. \quad (25)$$

Фактически уравнение (24) выражает суммарный результат нескольких процессов, но так как соответствующие промежуточные вещества, которыми могут быть (NH), (NH_2) и (H), не занимают заметной части поверхности, а, кроме того, стадия (24) протекает быстро по сравнению с (23), нет надобности учитывать более детально процессы, суммированные уравнением (24).

К о н т а к т н о е о к и с л е н и е с е р н и с т о г о г а з а. Для объяснения кинетики реакции

$$O_2 + 2SO_2 = 2SO_3, \quad (26)$$

на V_2O_5, установленной эмпирически [16], было выдвинуто [17] предположение о механизме реакции, которое можно представить следующим образом:

$$1)\ O_2 + (\ \ ) = (O_2); \quad (27)$$

$$2)\ (O_2) + 2SO_2 = 2SO_3 + (\ \ ); \quad (28)$$

$$\frac{A_1 \quad B_1 \quad B_2 \quad X_1 \quad Y_1 \quad Y_2 \quad (I)}{O_2 \quad SO_2 \quad SO_2 \quad - \quad SO_3 \quad SO_3 \quad (O_2)}. \quad (29)$$

Здесь сделаны такие же упрощения, как и в схеме механизма предыдущей реакции.

Механизм, выражаемый уравнениями (27) и (28), получил подтверждение при исследовании реакции (26) на Fe_2O_3 [18].

Приведенные до сих пор примеры являлись конкретными реакциями. Теперь возьмем пример другого рода.

Реакции двойного разложения. Поляни [19] в качестве модели гетерогенного каталитического процесса рассмотрел воображаемую реакцию:

$$AB + CD = AD + BC \qquad (30)$$

Согласно Поляни, для осуществления этой реакции служат четыре поверхностных атома катализатора. Реакция происходит так, как показано на рис. 2, наличие у поверхностных атомов катализатора, K, свободных валентностей создает возможность реакционного пути, требующего малой энергии активации.

Схема Поляни может быть включена в простую двустадийную схему, если считать четыре атома K отвечающими одному месту поверхности

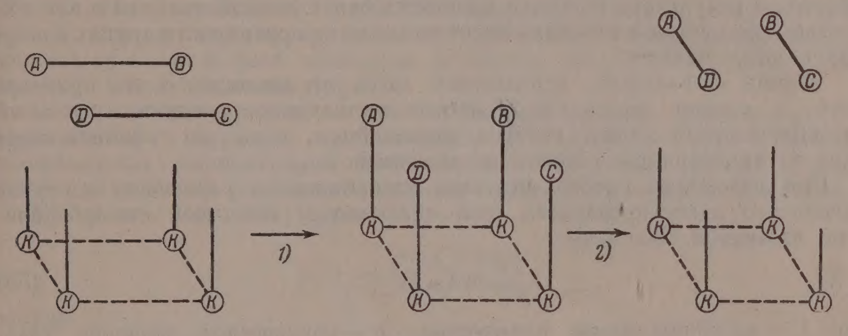


Рис. 2

Это было бы строго верно, если бы атомы K были расположены изолированными группами по четыре атома в каждой; поскольку в действительности они образуют плоскую решетку, указанное упрощающее предположение вносит определенную ошибку, так как не учитывает «перекрывание» групп по четыре атома, служащих возможным местом образования промежуточного соединения. Однако без этого упрощения задача вывода кинетического уравнения была бы слишком сложной.

Аналогичное упрощение было сделано и выше, когда было принято, что молекула N_2 или O_2 занимает на поверхности одно место, а не два. Однако в этих примерах, как можно показать, трактовка, предполагающая, что адсорбция N_2 (соответственно, O_2) сопровождается диссоциацией на атомы, приводит к кинетическому уравнению, совпадающему с вытекающим из приведенной здесь упрощенной схемы [17, 15] (для области средних покрытий поверхности и при линейной зависимости энергии адсорбции от покрытия).

Таким образом мы представим стадии процесса (30) следующим образом:

$$1)\ AB + CD + (\ \ ) = \begin{pmatrix} AB \\ DC \end{pmatrix}, \qquad (31)$$

$$2)\ \begin{pmatrix} AB \\ DC \end{pmatrix} = AD + BC + (\ \ ). \qquad (32)$$

Реакции, описываемые уравнением (30), рассматривал в ряде работ А. А. Баландин. В последних работах он, так же как и Поляни, принимает, что эти реакции требуют четырех атомов катализатора [20], хотя

обозначает их как «дублетные» в соответствии с ранней формулировкой теории, в которой учитывались только два атома катализатора. Основное отличие концепций А. А. Баландина и Поляни состоит в том, что первый допускает возможность рассмотрения «мультиплетного комплекса» $\left(\begin{matrix} AB \\ DC \end{matrix}\right)$ как переходного состояния, а не только как промежуточного соединения, т. е. не предрешает выбора между деформационным и стадийным типом катализа.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

Будем называть идеальным [21] адсорбированный слой, удовлетворяющий следующим условиям («простая адсорбция» по Лэнгмюру [22]): 1) все места поверхности одинаковы; иными словами, поверхность однородна; 2) взаимодействие адсорбированных частиц друг с другом не имеет места.

Понятие взаимодействия адсорбированных частиц включает любой эффект, в результате которого прочность связи данной частицы с поверхностью изменяется в зависимости от наличия на поверхности других адсорбированных частиц.

Термин «идеальный» использован здесь по аналогии с его применением в теории растворов и противопоставляется понятию «реальный адсорбированный слой», которое применяется, если по крайней мере одно из приведенных условий не выполнено.

При адсорбции одного вещества адсорбционное равновесие в случае идеального адсорбированного слоя описывается известной гиперболической изотермой Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{p}{p+b}, \tag{33}$$

где Γ — адсорбированное количество, p — равновесное давление газа, b и Γ_∞ — постоянные.

Картина идеального адсорбированного слоя является в большинстве случаев слишком упрощенной, однако она служит удобным исходным пунктом для рассмотрения.

Обозначим скорость первой стадии, уравнение (2), в прямом направлении через ω_1, а в обратном направлении — через ω_{-1}, соответствующие обозначения для второй стадии, уравнение (3), будут ω_2 и ω_{-2}.

Введем для краткости обозначения $p_A = p_{A_1} p_{A_2} \cdot\cdot\cdot$, $p_B = p_{B_1} p_{B_2} \cdot\cdot\cdot$, где p_{A_1} — парциальное давление вещества A_1 в газовой фазе и т. д. Мы будем предполагать, что все вещества, кроме промежуточного вещества I, адсорбируются слабо и поэтому не покрывают заметной части поверхности. Степень покрытия поверхности веществом I [т. е. отношение числа мест, занятых (I), к общему числу мест на поверхности] обозначим через η. Тогда мы получаем следующие уравнения для скорости отдельных стадий:

$$\omega_1 = \varkappa_1 p_A (1 - \eta); \tag{34}$$

$$\omega_{-1} = \varkappa_{-1} p_X \eta; \tag{35}$$

$$\omega_2 = \varkappa_2 p_B \eta; \tag{36}$$

$$\omega_{-2} = \varkappa_{-2} p_Y (1 - \eta). \tag{37}$$

Здесь $\varkappa_1$, $\varkappa_{-1}$ и т. д.— константы скорости.

Уравнения (34) — (37) применимы, если активированные комплексы первой и второй стадий образуются непосредственно из газовых молекул (в случае реакций, скорость которых ω_1 и ω_{-2}), и, соответственно, из газовых

молекул и частиц(I) (в случае реакций, скорость которых ω_{-1} и ω_2). Они верны также, если часть молекул (или все молекулы), прежде чем вступить в реакцию, должна быть предварительно адсорбирована, при условии, что соответствующие адсорбционные равновесия устанавливаются быстро, по сравнению с протеканием процессов (2) и (3). Действительно, в этом случае химический потенциал участников реакции в газообразном и адсорбированном состоянии одинаков, и при вычислении концентрации активированных комплексов на поверхности, определяющей скорость реакции, необходимость предварительной адсорбции не имеет значения. Если в ходе реакции, требующей предварительной адсорбции каких-либо веществ, адсорбционное равновесие по отношению к этим веществам нарушено, то такого рода реакция требует для трактовки ее кинетики более сложной схемы, чем рассматриваемая.

Чтобы процесс (1) протекал стационарно, т. е. при постоянной η, должно быть выполнено условие:

$$\omega_1 + \omega_{-2} = \omega_{-1} + \omega_2. \tag{38}$$

Это условие тривиально для случая длительно протекающей реакции в проточной или проточно-циркуляционной [23] системе, когда концентрации веществ в газовой фазе постоянны (в случае проточной системы — для данного сечения катализатора).

Если реакция проводится в статической системе, уравнение (38) выполняется с хорошим приближением и отвечает известному методу стационарных концентраций Боденштейна. Оно применялось в ряде работ для описания результатов опытов в статических условиях [24, 25, 12].

Уравнения (34) — (38) дают

$$\frac{\eta}{1-\eta} = \frac{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B}, \tag{39}$$

откуда

$$\eta = \frac{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y}, \tag{40}$$

$$1-\eta = \frac{\varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y}. \tag{41}$$

Наблюдаемая скорость реакции (1), которую мы обозначим ω, очевидно, выражается через скорости стадий (2) и (3) следующим образом (при стационарном течении процесса):

$$\omega = \omega_1 - \omega_{-1} = \omega_2 - \omega_{-2}. \tag{42}$$

Отсюда получаем, что

$$\omega = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B - \varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y}. \tag{43}$$

Введем обозначения

$$\omega_+ = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y}, \tag{44}$$

$$\omega_- = \frac{\varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y}, \tag{45}$$

тогда

$$\omega = \omega_+ - \omega_-. \tag{46}$$

Естественно считать величину ω_+ скоростью реакции (1) в прямом направлении, а ω_-—скоростью реакции (1) в обратном направлении.

При равновесии в отношении реакции (1) $\omega = 0$, так что $\omega_+ = \omega_-$. Таким образом, в согласии с термодинамическим законом действующих

масс, при равновесии

$$\frac{p_X p_Y}{p_A p_B} = K, \tag{47}$$

причем константа равновесия K следующим образом выражается через константы скорости:

$$K = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\varkappa_{-1} \varkappa_{-2}}. \tag{48}$$

Приведенная трактовка близка к предложенному Д. А. Франк-Каменецким и А. Ф. Семечковой [12] выводу кинетического уравнения для реакции (15).

Подставляя, в соответствии с таблицей (18), в уравнения (44) и (45) значения $p_A = p_{CO_2}$, $p_B = 1$ (поскольку в схеме данной реакции B_1 отсутствует), $p_X = p_{CO}$, $p_Y = p_{CO}$, мы получаем

$$\omega_+ = \frac{\varkappa_1 p_{CO_2}}{1 + \frac{\varkappa_{-1}}{\varkappa_2} p_{CO} + \frac{\varkappa_1 + \varkappa_{-2}}{\varkappa_2} p_{CO_2}} \tag{49}$$

и соответствующее уравнение для ω_-, что совпадает с результатом Д. А. Франк-Каменецкого и А. Ф. Семечковой.

Если в системе, содержащей реагирующие вещества и катализатор, имеет место равновесие по отношению к суммарной реакции (1), то должны быть осуществлены и равновесия, отвечающие отдельным стадиям (2) и (3). Так как скорость достижения последних равновесий, вообще говоря, неодинакова, то по мере приближения системы к равновесному состоянию одно из равновесий (2) или (3) будет уже практически достигнуто, в то время как скорость реакций другой стадии в прямом и обратном направлении будет еще существенно различна; при этом мы не будем иметь равновесия и в отношении суммарной реакции (1).

Таким образом для систем, близких к равновесию, мы можем считать одну из стадий равновесной, а другую — лимитирующей скорость. Это позволяет упростить форму уравнения кинетики реакции.

Равновесия, подобные выражаемым уравнениями (2) или (3), было предложено [26] называть адсорбционно-химическими равновесиями. Они доступны прямому экспериментальному изучению. Исследовано равновесие (24) на поверхности железного катализатора синтеза аммиака [26] и равновесие (5) на такой же поверхности [27] и на поверхности Fe_3O_4 и других окислов [28].

Условие равновесия для стадии 1) [уравнение (2)], т. е. равенство $\omega_1 = \omega_{-1}$, дает согласно уравнениям (34) и (35)

$$\frac{p_X \eta}{p_A (1 - \eta)} = K_1, \tag{50}$$

где K_1 — константа равновесия стадии 1), причем

$$K_1 = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_{-1}}. \tag{51}$$

Аналогично для стадии 2) [уравнение (3)] получаем

$$\frac{p_Y (1 - \eta)}{p_B \eta} = K_2 \tag{52}$$

и

$$K_2 = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_{-2}}. \tag{53}$$

Уравнения (48), (51) и (53) дают соотношение между константой равновесия суммарного процессса (1) и константами равновесия стадий (2) и (3)

$$K = K_1 K_2, \tag{54}$$

которое, разумеется, можно получить и термодинамическим путем.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

При экспериментальном изучении адсорбционных равновесий и адсорбционно-химических равновесий в широком интервале изменения химического потенциала адсорбированных частиц выясняется, что гиперболическая изотерма адсорбции (33) и уравнения типа (50) или (52) для адсорбционно-химических равновесий, отвечающие картине идеального адсорбированного слоя, не передают действительных соотношений. В соответствии с этим кинетика реакций на твердых поверхностях часто не описывается уравнением (43), хотя их механизм укладывается в стадийную схему, представленную уравнениями (2) и (3).

Опытные результаты, относящиеся к равновесиям и кинетике реакций, в ряде случаев могут быть описаны, если для области средних покрытий поверхности заменить изотерму адсорбции (33) логарифмической изотермой

$$\Gamma = C_1 + C_2 \ln p \tag{55}$$

(C_1 и C_2 — постоянные) и соответствующим образом изменить формулировку кинетических закономерностей.

Истолкование такого рода зависимостей требует отказа, по крайней мере, от одного из предположений, лежащих в основе картины идеального адсорбированного слоя. Поэтому существующие объяснения свойств реальных адсорбированных слоев опираются на предположение о существовании сил взаимодействия адсорбированных частиц или на предположение о неоднородности поверхности.

Первое предположение может быть конкретизировано как представление о существовании эффекта взаимного влияния адсорбированных частиц, подобного взаимному влиянию заместителей в ароматических соединениях [29]. Элементарный расчет этого эффекта, использующий модель поверхностного электронного газа [30], приводит к линейной зависимости энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью от степени заполнения (в области средних заполнений), что отвечает логарифмической изотерме (55). Другой подход к истолкованию физической природы взаимодействия адсорбированных атомов, также приводящий к указанной линейной зависимости, был предложен Бударом [31].

Более разработана трактовка, использующая представление о неоднородности поверхности [32, 17, 33—35]. Было найдено общее решение математической задачи определения характера неоднородности поверхности по форме изотермы адсорбции (в предположении отсутствия сил взаимодействия адсорбированных частиц) [33]. Позднее тот же результат был получен независимо Сипсом [36]. Аналогичный подход позволяет определить характер неоднородности поверхности по кинетике реакции [34]. Логарифмической изотерме отвечает поверхность, равномерно неоднородная по энергиям связи частиц с поверхностью [17, 33]. Кинетические соотношения при таком характере неоднородности также близки к вытекающим из представления о взаимном влиянии адсорбированных частиц [17]. Поэтому, если даже в действительности отклонения от свойства идеального адсорбированного слоя обусловлены взаимным влиянием адсорбированных частиц, можно пользоваться картиной неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных частиц, как приближенным эквивалентом однородной поверхности, на которой проявляются силы взаимного влияния. Этот путь будет использован здесь для вывода уравнений кинетики реакций в реальных адсорбированных слоях.

В случае неоднородной поверхности каждому месту на ней отвечают определенные значения констант скорости реакций (2) и (3), которые наблюдались бы на воображаемой однородной поверхности, все места которой обладают свойствами, идентичными с рассматриваемым местом. Мы обозначим соответствующие величины для данного места неоднородной поверхности по-прежнему через $\varkappa_1$, $\varkappa_{-1}$ и т. д.

Пронумеруем мысленно все места поверхности в порядке убывания энергии связи промежуточной частицы I с поверхностью; отношение номера места к общему числу мест на поверхности единичной площади обозначим через s. Величины $\varkappa_1$, $\varkappa_{-1}$ и т. д., таким образом, являются функциями s. Скорость реакции на неоднородной поверхности мы получим путем сложения вкладов отдельных участков поверхности в общую величину скорости, т. е. путем интегрирования по параметру s; при этом пределы изменения s, очевидно, будут 0 и 1.

Для группы мест, отвечающих значениям s, лежащим в узких пределах от s до $s + ds$, можно считать $\varkappa_1$, $\varkappa_{-1}$ и т. д. одинаковыми, так что эта группа мест эквивалентна однородной поверхности. Ее вклад в общую скорость стационарной реакции, $d\omega$, определяется, в соответствии с уравнением (43), следующим равенством:

$$d\omega = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B - \varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y} ds. \tag{56}$$

Как и прежде, условно рассматривая общую скорость реакции как разность скоростей реакции в прямом и обратном направлении, определяемых уравнениями (44) и (45), имеем

$$d\omega_+ = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y} ds; \tag{57}$$

$$d\omega_- = \frac{\varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y} ds. \tag{58}$$

Тогда скорость реакции в прямом направлении

$$\omega_+ = \int_0^1 \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y} ds, \tag{59}$$

скорость реакции в обратном направлении

$$\omega_- = \int_0^1 \frac{\varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y} ds, \tag{60}$$

и наблюдаемая скорость реакции ω определяется по уравнению (46).

Чтобы из уравнений (59) и (60) получить кинетику реакции, нужно знать вид зависимости величин $\varkappa_1$, $\varkappa_{-1}$ и т. д. от s. Обозначим через ε теплоту адсорбции частицы I на местах поверхности данного сорта. Предположение о равномерной неоднородности поверхности по величинам ε означает, что

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - Cs, \tag{61}$$

где ε^0— наибольшее значение ε, отвечающее $s = 0$, и C — постоянная. Как уже отмечено выше, это предположение отвечает логарифмической изотерме адсорбции вещества в области средних степеней покрытия поверхности. Строго говоря, логарифмической изотерме соответствует линейная зависимость от s стандартного химического потенциала адсорбированных частиц [33]. Мы будем здесь пользоваться более наглядной

формулировкой, оперирующей энергией связи ε частиц I с поверхностью, что предполагает независимость от s стандартной энтропии адорбированных частиц.

Обозначим через Q_1 тепловой эффект (убыль энтальпии) первой стадии на данном сорте мест поверхности, через Q_2 — то же для второй стадии. Нетрудно видеть, что из уравнения (61) следуют зависимости:

$$Q_1 = Q_1^0 - Cs, \tag{62}$$

$$Q_2 = Q_2^0 + Cs, \tag{63}$$

где Q_1^0 и Q_2^0 — значения величин при $s = 0$.

Принимая стандартную энтропию адсорбированных частиц не зависящей от s, получаем для констант равновесия уравнения:

$$K_1 = K_1^0 e^{-fs}, \tag{64}$$

$$K_2 = K_2^0 e^{fs}, \tag{65}$$

где K_1^0 и K_2^0 — значения K_1 и K_2 при $s = 0$, и

$$f = \frac{C}{RT}. \tag{66}$$

Уравнения (64) и (65) можно бы получить и непосредственно из линейной зависимости стандартного химического потенциала частиц (I) от s.

В ряду аналогичных реакций константы равновесия и константы скорости часто связаны соотношениями, прототипом которых служит известное уравнение Бренстеда для соотношения между константой каталитического действия кислоты и ее константой диссоциации. Мы примем, что такого рода соотношение выполняется в нашем случае при переходе от одного места поверхности к другому. Это значит, что для первой стадии реакции

$$\varkappa_1 = g_1 K_1^{\alpha_1}, \tag{67}$$

$$\varkappa_{-1} = g_1 K_1^{-\beta_1}, \tag{68}$$

где g_1, α_1 и β_1 — постоянные.

Аналогично для второй стадии

$$\varkappa_2 = g_2 K_2^{\beta_2}, \tag{69}$$

$$\varkappa_{-2} = g_2 K_2^{-\alpha_2}, \tag{70}$$

где g_2, α_2 и β_2 — другие постоянные.

Теория предэкспоненциального фактора уравнения Аррениуса для реакций на твердых поверхностях [37] показывает, что при переходе от одного места неоднородной поверхности к другому эта величина в первом приближении может быть принята неизменной. Поэтому уравнения (69) и (70) эквивалентны следующим соотношениям для энергии активации E первой и второй стадий:

$$E_1 = (\mathrm{const})_1 - \alpha_1 Q_1, \tag{71}$$

$$E_{-1} = (\mathrm{const})_1 + \beta_1 Q_1, \tag{72}$$

$$E_2 = (\mathrm{const})_2 - \beta_2 Q_2, \tag{73}$$

$$E_{-2} = (\mathrm{const})_2 + \alpha_2 Q_2. \tag{74}$$

Таким образом величины E и Q для разных мест данной поверхности связаны линейными зависимостями. Естественно считать, что чем больше ε — энергия связи частицы I с поверхностью, тем меньше энергия ак-

тивации реакций, при которых эта связь образуется, и тем больше энергия активации реакций, при которых эта связь рвется. Поэтому α_1, α_2, β_1 и β_2 в предыдущих уравнениях должны быть положительными величинами. К такому же выводу приводит интерпретация соотношений типа уравнений (71) — (74) при помощи потенциальных кривых [38].

Если в системе, содержащей катализатор с неоднородной поверхностью, устанавливается термодинамическое равновесие, то равенство скоростей прямых и соответствующих их обратных процессов должно осуществляться для каждого сорта мест на поверхности независимо от наличия других мест (принцип детального равновесия). Таким образом для всех мест должны выполняться уравнения (51) и (53). Поэтому из уравнений (67) и (68) следует, что

$$\alpha_1 + \beta_1 = 1, \tag{75}$$

а из уравнений (69) и (70)

$$\alpha_2 + \beta_2 = 1. \tag{76}$$

Согласно уравнениям (75) и (76), постоянные α_1 и α_2, а также β_1 и β_2 заключены между нулем и единицей.

Величины α и β и соотношение $\alpha + \beta = 1$ были введены А. Н. Фрумкиным [39] при рассмотрении влияния потенциала электрода на энергию активации процесса разряда иона H_3O^+ и обратного ему процесса ионизации адсорбированного H. Имеющие здесь место зависимости аналогичны рассмотренным выше.

Из уравнений (64), (65) и (67) — (70) следует, что константы скорости процессов (2) и (3) на неоднородной поверхности, подчиняющейся уравнению (61), должны следующим образом зависеть от значения параметра s:

$$\varkappa_1 = \varkappa_1^0 e^{-\alpha_1 f s}; \tag{77}$$

$$\varkappa_{-1} = \varkappa_{-1}^0 e^{\beta_1 f s}; \tag{78}$$

$$\varkappa_2 = \varkappa_2^0 e^{\beta_2 f s}; \tag{79}$$

$$\varkappa_{-2} = \varkappa_{-2}^0 e^{-\alpha_2 f s}. \tag{80}$$

Здесь $\varkappa_1^0$ — значение $\varkappa_1$ при $s = 0$ и т. д.

Уравнения (77) — (80), совместно с уравнениями (59) и (60), определяют кинетику реакции. Для облегчения интегрирования примем, что

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha, \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta. \tag{81}$$

Разумеется,

$$\alpha + \beta = 1. \tag{82}$$

Предположение (81) не ограничивает существенно наше обсуждение, так как во многих случаях одна из стадий может быть принята за равновесную, и в таком случае ее кинетика не имеет значения; кроме того, обычно оказывается, что $\alpha = \beta = 1/2$, так что действительно $\alpha_1 = \alpha_2$.

Введем обозначение

$$u = \frac{\varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y}. \tag{83}$$

Сравнивая уравнения (83) и (39), мы видим, что

$$u = \frac{1 - \eta}{\eta}, \tag{84}$$

где через η обозначена вероятность для данного места быть занятым (следовательно, $1 - \eta$ — вероятность для данного места быть свободным).

Уравнения (83) и (77) — (80) дают

$$s = \frac{1}{f} \ln u \frac{\varkappa_1^0 p_A + \varkappa_{-2}^0 p_Y}{\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B}. \qquad (85)$$

Деля числитель и знаменатель подинтегрального выражения в уравнении (59) на $\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y$ и используя уравнение (85), получаем

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\varkappa_1^0 p_A \varkappa_2^0 p_B}{\left(\varkappa_1^0 p_A + \varkappa_{-2}^0 p_Y\right)^\alpha \left(\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B\right)^\beta} \int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1}\, du}{1+u}. \qquad (86)$$

Здесь u_0 и u_1 — значения u при $s=0$ и $s=1$. Примем, что реакция протекает в области средних покрытий поверхности веществом I и что неоднородность поверхности велика, т. е. что $f = C / RT \gg 1$. В таком случае наиболее сильно адсорбирующие места будут практически все время покрыты частицами I, а наиболее слабо адсорбирующие — практически все время свободны. Таким образом при $s=0$ $\eta \approx 1$, а, следовательно, $u_0 \approx 0$; при $s=1$ $\eta \approx 0$ и $u_1 \approx \infty$.

Как известно,

$$\int_0^\infty \frac{u^{\beta-1}\, du}{1+u} = \frac{\pi}{\sin \beta\pi}, \quad 0 < \beta < 1. \qquad (87)$$

Так как $\sin \beta\pi = \sin \alpha\pi$, мы получаем для области средних покрытий поверхности

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{\varkappa_1^0 p_A \varkappa_2^0 p_B}{\left(\varkappa_1^0 p_A + \varkappa_{-2}^0 p_Y\right)^\alpha \left(\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B\right)^{1-\alpha}}. \qquad (88)$$

Аналогичным путем находим, что для области средних покрытий поверхности

$$\omega_- = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{\varkappa_{-1}^0 p_X \varkappa_{-2}^0 p_Y}{\left(\varkappa_1^0 p_A + \varkappa_{-2}^0 p_Y\right)^\alpha \left(\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B\right)^{1-\alpha}}. \qquad (89)$$

Рассмотрим теперь случай малых покрытий поверхности, т. е. примем, что даже наиболее сильно адсорбирующие участки почти все время свободны, т. е. для всех мест $\eta \ll 1$. Тогда для всех мест $u \gg 1$ и

$$\int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1}\, du}{1+u} \approx \int_{u_0}^{u_1} u^{\beta-2}\, du = \frac{1}{\alpha}\left(u_0^{-\alpha} - u_1^{-\alpha}\right).$$

Поскольку мы предполагаем сильно неоднородную поверхность, то всегда $u_1 \gg u_0$ и, следовательно,

$$\int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1}\, du}{1+u} \approx \frac{1}{\alpha u_0^\alpha}.$$

Уравнения (86) и (83) дают

$$\omega_+ = \frac{1}{\alpha f} \frac{\varkappa_1^0 p_A \varkappa_2^0 p_B}{\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B}. \qquad (90)$$

В случае однородной поверхности при малых покрытиях, согласно уравнению (39), $\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y \ll \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B$, поэтому уравнение (44) дает

$$\omega_+ = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B}{\varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B},$$

что отличается от уравнения (90) лишь отсутствием численного множителя $1/\alpha f$.

Таким образом при малых покрытиях формы кинетического уравнения на неоднородной и однородной поверхности совпадают.

Аналогичный результат может быть получен и для больших покрытий. Поэтому наибольший интерес представляет область средних покрытий, в которой кинетические уравнения для реальных и идеальных адсорбированных слоев существенно отличаются.

Следует учитывать, что в случае реальных адсорбированных слоев область средних покрытий отвечает много большему интервалу изменения равновесного давления p_l, чем в случае идеальных адсорбированных слоев. Поэтому вероятность того, что реакция при наугад выбранных условиях будет протекать в области средних покрытий, в случае реальных адсорбированных слоев значительно выше, чем в случае идеальных.

ПРИМЕРЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим на примерах согласие полученных результатов с опытными данными по кинетике реакций.

Реакция водяного газа. В соответствии с таблицей (7), уравнения (88) и (89) дают для реакции (4)

$$\omega = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\left[\frac{\varkappa_1^0 p_{H_2O}\varkappa_2^0 p_{CO}}{\left(\varkappa_1^0 p_{H_2O}+\varkappa_{-2}^0 p_{CO_2}\right)^{\alpha}\left(\varkappa_{-1}^0 p_{H_2}+\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{1-\alpha}} - \right.$$

$$\left. - \frac{\varkappa_{-1}^0 p_{H_2}\varkappa_{-2}^0 p_{CO_2}}{\left(\varkappa_1^0 p_{H_2O}+\varkappa_{-2}^0 p_{CO_2}\right)^{\alpha}\left(\varkappa_{-1}^0 p_{H_2}+\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{1-\alpha}}\right]. \tag{91}$$

Это уравнение совпадает с опытным уравнением [8]

$$\omega = k_1 p_{CO}\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{\beta} - k_2 p_{CO_2}\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^{1-\beta}, \tag{92}$$

где k_1 и k_2 — постоянные и $\beta = 1/2$, если принять, что

$$\varkappa_1^0 p_{H_2O} \gg \varkappa_{-2}^0 p_{CO_2}, \tag{93}$$

$$\varkappa_{-1}^0 p_{H_2} \gg \varkappa_2^0 p_{CO}. \tag{94}$$

Неравенства (93) и (94) обозначают, что первая стадия, выражаемая уравнением (5), является быстрой и, следовательно, равновесной, а вторая стадия, выражаемая уравнением (6), — медленной, лимитирующей. Эта интерпретация уравнения (92) совпадает с полученной ранее [8] менее общим путем. Очевидно, что $k_1/k_2 = K$ — константе равновесия реакции (4).

Изотопный обмен. Уравнение скорости реакции (8) на основании уравнения (88) и таблицы (11) должно быть следующим:

$$\omega_+ = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}\varkappa_2^0 p_{CO^{18}}}{\left(\varkappa_1^0 p_{CO_2}+\varkappa_{-2}^0 p_{COO^{18}}\right)^{\alpha}\left(\varkappa_{-1}^0 p_{CO}+\varkappa_2^0 p_{CO^{18}}\right)^{1-\alpha}}. \tag{95}$$

Если пренебречь изотопным эффектом, т. е. рассматривать изотопы как «меченые атомы», то $\varkappa_1^0 = \varkappa_{-2}^0$ и $\varkappa_{-1}^0 = \varkappa_2^0$, так как вторая стадия [уравнение (10)] является обращением первой [уравнение (9)]. Мы получаем тогда, считая содержание COO^{18} и CO^{18} малым:

$$\omega_+ = k p_{CO^{18}}\left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^{\beta}, \tag{96}$$

где k — постоянная. Если принять $\beta = 1/2$, это уравнение согласуется с опытными данными по скорости реакции (8) на Fe_3O_4 [9].

Реакция углекислого газа с углем. Уравнение (49), выведенное в предположении идеального адсорбированного слоя, лишь качественно согласуется с опытными данными [10]. Чтобы количественно описать кинетику реакции, нужно исходить из уравнения (88). Оно дает

$$\omega_+ = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}\varkappa_2^0}{\left(\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_{-2}^0 p_{CO}\right)^\alpha \left(\varkappa_{-1} p_{CO} + \varkappa_2^0\right)^{1-\alpha}}, \quad (97)$$

Если принять, что можно пренебречь слагаемым $\varkappa_{-2}^0 p_{CO}$ по сравнению с $\varkappa_1^0 p_{CO_2}$, уравнение (97) приводится к следующему виду:

$$\omega_+ = k_1 \left(\frac{p_{CO_2}}{1 + k' p_{CO}}\right)^\beta, \quad (98)$$

где k и k' — постоянные.

Уравнение (98) подтверждается опытными данными [10] при $\beta = 1/2$.

Синтез аммиака. Выше уже указывалось, что механизм этой реакции может быть представлен простой двухстадийной схемой лишь в той мере, в какой первую стадию [уравнение (23)] можно считать лимитирующей. При составе газовой смеси, не слишком далеком от равновесного, это условие выполняется. Чтобы получить уравнения кинетики синтеза аммиака, а также обратной реакции — разложения аммиака, мы должны в уравнениях (88) и (89) выполнить подстановку в соответствии с таблицей (25) и сделать упрощения, отвечающие неравенствам:

$$\varkappa_{-2}^0 p_{NH_3}^2 \gg \varkappa_1^0 p_{N_2}, \quad (99)$$

$$\varkappa_2^0 p_{H_2}^3 \gg \varkappa_{-1}^0, \quad (100)$$

которые выражают предположение, что реакции второй стадии в обратном и прямом направлениях много быстрее соответствующих реакций первой стадии. Это приводит к уравнениям:

$$\omega_+ = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_1^0 p_{N_2}\varkappa_2^0 p_{H_2}^3}{(\varkappa_{-2}^0 p_{NH_3}^2)^\alpha (\varkappa_2^0 p_{H_2}^3)^{1-\alpha}}, \quad (101)$$

$$\omega_- = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_{-1}^0 \varkappa_{-2}^0 p_{NH_3}^2}{(\varkappa_{-2}^0 p_{NH_3}^2)^\alpha (\varkappa_2^0 p_{H_2}^3)^{1-\alpha}}. \quad (102)$$

Таким образом

$$\omega_+ = k_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{3\alpha}}{p_{NH_3}^{2\alpha}}, \quad (103)$$

$$\omega_- = k_2 \frac{p_{NH_3}^{2(1-\alpha)}}{p_{H_2}^{3(1-\alpha)}}, \quad (104)$$

где k_1 и k_2 — постоянные. Наблюдаемая скорость синтеза аммиака с учетом обратного процесса должна описываться уравнением:

$$\omega = k_1 p_{N_2}\left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right)^{1-\alpha}, \quad (105)$$

где $k_1 / k_2 = K$ — константе равновесия реакции (22).

Уравнение (105) с $\alpha = 1/2$ было вначале [14] подтверждено измерениями скорости синтеза аммиака на катализаторе Fe с промоторами Al_2O_3 и K_2O (катализатор, применяемый в промышленности), а затем и на других

катализаторах — Mo_2N, W, [40]. Рассмотрение литературных данных показало, что уравнение (105) охватывает синтез и распад NH_3 не только на упомянутых металлах, но также на Os, Mn, U, Cu, Ce, Ni, Pt, Ru, причем в большинстве случаев, но не всегда, $\alpha = 1/2$. Одно из возможных объяснений отклонения α в уравнении (105) от значения $1/2$ [34] заключается в том, что в случаях, где это отклонение имеет место, неоднородность поверхности не отвечает уравнению (61). При определенных типах неоднородности, в частности — при фрейндлиховской изотерме адсорбции, вновь получается кинетическое уравнение вида (105), но с измененным значением показателя.

В случае Fe с двумя промоторами уравнение (105) с дополнительными членами, учитывающими неидеальность газов и т. п. [41], оправдывается и при высоких давлениях [42]. Интервал давлений, в котором это уравнение проверено — от долей атмосферы до 500 *атм* [43], вероятно, больше, чем для любого другого уравнения кинетики газовых реакций.

Интерпретация уравнения (105) подтверждается измерениями скорости адсорбции N_2 в сочетании с измерениями скорости реакции [44, 45], изучением адсорбционно-химического равновесия (24) на Fe [26] и другими данными.

С другой стороны, определения так называемого «стехиометрического числа» n, проведенные японскими исследователями [46, 47], дали результаты, не согласующиеся с приведенной выше трактовкой. В этих работах n обозначает число элементарных актов лимитирующей стадии реакции, отвечающее тому, что исходные молекулы исчезают, а конечные — появляются в числе, указываемом стехиометрическим уравнением реакции [в нашем случае — уравнением (22)]. Стехиометрическое число определялось сопоставлением наблюдаемой величины скорости реакции (ω) вблизи равновесия, со скоростью изотопного обмена N_2 с NH_3 в условиях равновесия (22). Было получено значение $n = 2$, в то время как принятие процесса (23) в качестве лимитирующего требует $n = 1$. Причина этого расхождения в настоящее время неясна. Выбор лимитирующей стадии в соответствии с $n = 2$ не дает возможности получить согласующееся с опытом кинетическое уравнение.

К о н т а к т н о е о к и с л е н и е с е р н и с т о г о г а з а. Подобно предыдущему случаю, считаем вторую стадию реакции [уравнение (28)] равновесной. Тогда:

$$\varkappa_{-2}^{0} p_{SO_3}^{2} \gg \varkappa_{1}^{0} p_{O_2}; \tag{106}$$

$$\varkappa_{2}^{0} p_{SO_2}^{2} \gg \varkappa_{-1}^{0}, \tag{107}$$

и уравнения (88) и (89) дают

$$\omega = k_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2}\right)^{1-\alpha}, \tag{108}$$

причем $k_1/k_2 = K$.

Уравнение (108) выполняется на V_2O_5 с $\alpha = 0{,}4$ [16] и на Fe_2O_3 с $\alpha = 0{,}75$ [18].

Рассмотренные примеры показывают достаточно широкую приложимость уравнений кинетики реакций на реальных поверхностях, отвечающих простой двустадийной схеме. Данный здесь общий вывод этих уравнений освобождает от необходимости повторения сходных рассуждений применительно к конкретным реакциям.

Разумеется, простая двустадийная схема не в состоянии охватить механизм всех реакций на поверхностях. Нетрудно привести примеры механизмов, не укладывающихся в нее. Здесь возможно использование подхода, аналогичного изложенному, хотя в ряде случаев могут возникнуть трудности вычислительного характера.

КАТАЛИЗАТОР НАИБОЛЬШЕЙ АКТИВНОСТИ

В ходе вывода кинетических уравнений для реакций на неоднородной поверхности мы приняли, что уравнения (67) — (70) описывают изменение констант скорости при переходе от одного места данной поверхности к другому. Мы теперь сделаем более общее предположение, а именно, что эти уравнения приложимы также и при переходе от одной поверхности к другой. Ниже будут приведены опытные данные в подтверждение этого предположения. Оно позволяет рассмотреть в общей форме условия наибольшей активности катализатора реакции, протекающей по простой двустадийной схеме. Для упрощения примем, в соответствии с опытными данными для ряда реакций, что

$$\alpha_1 = \alpha_2 = {}^1/_2. \tag{109}$$

Вначале будем считать, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое. Тогда ее скорость подчиняется уравнению (43). Уравнения (67) и (69) дают

$$\varkappa_1\varkappa_2 = g_1 g_2 (K_1 K_2)^{1/2}$$

или, учитывая уравнение (54),

$$\varkappa_1\varkappa_2 = g_1 g_2 K^{1/2}. \tag{110}$$

Подобно этому

$$\varkappa_{-1}\varkappa_{-2} = g_1 g_2 K^{-1/2}. \tag{111}$$

Таким образом, числитель в выражении для скорости реакции ω [уравнение (43)] не зависит от выбора катализатора и максимум ω достигается при минимальной величине знаменателя

$$D = \varkappa_1 p_A + \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B + \varkappa_{-2} p_Y. \tag{112}$$

Уравнения (69) и (70) определяют $\varkappa_1$ и $\varkappa_{-2}$ как функции K_2, но уравнение (54) позволяет выразить их и как функции K_1:

$$\varkappa_2 = g_2 K^{1/2} K_1^{-1/2}, \tag{113}$$

$$\varkappa_{-2} = g_2 K^{-1/2} K_1^{1/2}. \tag{114}$$

Эти уравнения и уравнения (67) и (68) дают

$$D = (g_1 p_A + g_2 K^{-1/2} p_Y)\, x + (g_1 p_X + g_2 K^{1/2} p_Y)\, x^{-1},$$

где $x = K_1^{1/2}$.

Прилагая условие минимума $dD/dx = 0$, получаем

$$g_1 p_A + g_2 K^{-1/2} p_Y = (g_1 p_X + g_2 K^{1/2} p_Y) x^{-2},$$

а отсюда, умножая обе части равенства на $K_1^{1/2}$,

$$\varkappa_1 p_A + \varkappa_{-2} p_Y = \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_2 p_B. \tag{115}$$

На основании уравнения (40) этот результат означает, что $\eta = {}^1/_2$.

Мы использовали в качестве независимой переменной K_1; но изменение K_1 при переходе от одной поверхности к другой обусловлено изменением ε — теплоты адсорбции промежуточного вещества I.

Нетрудно видеть, что увеличение ε приводит к увеличению степени покрытия поверхности; поэтому имеется некоторое оптимальное значение ε, соответствующее $\eta = {}^1/_2$ и отвечающее поэтому максимуму удельной активности катализатора (при данных значениях парциальных давлений веществ и температуры).

Приведенное рассмотрение может быть приложено и к различным местам неоднородной поверхности. Из них наибольший вклад в каталитическое действие поверхности дают те места, для которых $\eta = 1/2$. Нас, однако, интересует в первую очередь суммарная скорость реакции на всей поверхности. Из вышеизложенного следует, что максимальная скорость реакции должна достигаться в области средних заполнений. Таким образом мы должны использовать уравнения (88) и (89). Как и ранее, мы убеждаемся, что произведения $\varkappa_1^0 \varkappa_2^0$ и $\varkappa_{-1}^0 \varkappa_{-2}^0$ не зависят от ε^0 и, следовательно, не изменяются при переходе от одной поверхности к другой, так что нам остается рассмотреть знаменатель выражения для скорости реакции, который при $\alpha = 1/2$ принимает вид:

$$\Delta = [(\varkappa_1^0 p_A + \varkappa_{-2}^0 p_Y)(\varkappa_{-1}^0 p_X + \varkappa_2^0 p_B)]^{1/2}. \qquad (116)$$

Уравнения (67), (68), (113) и (114) могут быть применены для того, чтобы выразить $\varkappa_1^0$, $\varkappa_{-1}^0$ и т. д. как функции K_1. Производя подстановку, мы убеждаемся, что и знаменатель Δ не зависит от K_1^0, а следовательно, и от ε^0. Итак, скорость реакции на различных поверхностях в области средних заполнений различается лишь в той мере, в какой это обусловлено множителем $1/f$. Эти различия не могут быть значительными.

Мы видим, что максимальная скорость реакции, идущей по простой двустадийной схеме, достигается в случае идеального адсорбированного слоя при условии, что теплота адсорбции промежуточного вещества ε такова, что стационарная степень покрытия поверхности равна $1/2$. Не многим меньше скорость реакции в случае реального адсорбированного слоя, если реакция протекает в области средних покрытий поверхности.

Этот результат можно истолковать наглядно при помощи «метода контролирующей полосы» С. З. Рогинского [35]. Если реакция протекает на неоднородной поверхности в области средних покрытий, на поверхности имеются различные места, с вероятностью быть занятыми, меняющейся от $\eta \approx 0$ до $\eta \approx 1$. Среди них имеются места с $\eta \approx 1/2$, на которых скорость реакции будет наибольшей, эти места определяют в основном суммарную скорость реакции на поверхности (образуют «контролирующую полосу»).

Если мы перейдем к другой поверхности, с другим интервалом теплот адсорбции, но таким, что по-прежнему на ней будут все значения η от $\eta \approx 0$ до $\eta \approx 1$, то и на этой поверхности будет группа мест с $\eta \approx 1/2$, на которой будет главным образом осуществляться реакция. Различие в скорости реакции на двух поверхностях будет зависеть лишь от того, какую долю от всей поверхности будут составлять места с $\eta \approx 1/2$; очевидно, эта доля будет тем меньше, чем резче неоднородность поверхности, т. е. чем больше отношение интервала изменения энергии связи промежуточного вещества, который был обозначен через C, к RT. В наших формулах это обстоятельство учитывается множителем $1/f = RT/C$.

Из приведенного рассмотрения непосредственно следует, что если какая-либо реакция протекает на разных поверхностях и выполнены предпосылки, указанные выше — среднее заполнение поверхности и т. д., то наблюдаемая энергия активации (т. е. величина, непосредственно вычисляемая из температурной зависимости скорости реакции) должна быть одинаковой на всех поверхностях. Экспериментальная проверка этого вывода проще, чем сопоставление скоростей реакций, так как не требует знания величины поверхности катализаторов. Наиболее подходит для этой цели реакция синтеза и разложения аммиака, так как она наблюдается на большом числе поверхностей, причем в ряде случаев выполняется уравнение кинетики (105) с $\alpha = 1/2$, т. е. соблюдены предпосылки для вывода о постоянстве энергии активации. По причинам вычислительного характера оказывается более удобным нахождение величины k_2 и соответственно этому — наблюдаемой энергии активации распада аммиака,

A_2, как из данных по скорости синтеза, так и из данных по скорости распада. Величина A_2 оказывается для ряда металлов весьма близкой [15]. Так, для синтеза NH_3 на Fe была получена величина $A_2 = 40$ *ккал* [14]*; при синтезе на W $A_2=45{,}3$ *ккал* и при синтезе на Mo_2N $A_2=42{,}5$*ккал* [40]. Этот результат, полученный вначале эмпирически [40], привел к трактовке вопроса об условиях, определяющих максимальную активность катализатора синтеза аммиака [15], дальнейшим развитием которой является данное здесь изложение.

Близость энергий активации разложения аммиака на разных металлах может рассматриваться как экспериментальное подтверждение исходного предположения о приближенной применимости уравнений (67) — (70) с $\alpha = \beta = {}^1/_2$ для описания изменения констант скорости при переходе от одной поверхности к другой.

Недавно О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько [49] исследовали удельные активности металлов IV периода Менделеевской системы в реакции синтеза аммиака и получили большие различия в значениях удельной активности (т. е. скорости реакции, рассчитанной на единицу поверхности). Кинетика реакции была описана уравнением (105), но с различными значениями α; наибольшая скорость реакции наблюдалась на Fe, при этом $\alpha = {}^1/_2$. В случае Cr $\alpha = 0{,}8$, для реакции на Co $\alpha = 0{,}1$ и для реакции на Ni $\alpha = 0{,}25$.

Можно думать, что α, близкое к нулю, означает протекание реакции в области заполнений, приближающихся к малым, так как уравнение (88) при $\alpha \ll 1$ переходит в уравнение (90) для малых заполнений. Точно так же α, близкое к единице, означает приближение к области больших заполнений. В обоих случаях, на основании изложенного выше, скорость реакции должна быть ниже, а энергия активации выше, чем в области средних заполнений, как это и наблюдалось в цитируемой работе.

При исследовании реакций на промышленных катализаторах мы обычно получаем кинетическое уравнение, отвечающее области средних заполнений, как видно из рассмотренных выше примеров. Это показывает, что в результате эмпирического отбора промышленные катализаторы обладают удельной активностью, близкой к максимальной (при данном механизме реакции).

По-видимому, как правило, истинное значение α равно ${}^1/_2$. Этот факт пока не имеет удовлетворительного теоретического истолкования, как уже отмечалось А. Н. Фрумкиным при обсуждении кинетики катодного выделения водорода [50].

РЕАКЦИЯ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ И ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Вывод о том, что скорость реакции наиболее велика при половинном или среднем покрытии поверхности, был получен для общего случая, когда степень покрытия является стационарной величиной, определяемой кинетическими характеристиками процесса. Как указывалось выше, если реакция протекает при состоянии системы, не сильно удаленном от термодинамического равновесия, обычно одна из двух стадий делается практически равновесной. В этом случае степень покрытия поверхности определяется условиями адсорбционно-химического равновесия, отвечающего быстрой стадии. Таким образом, в отличие от общего случая, для реакции вблизи равновесия требование среднего покрытия может быть сведено к определенным термодинамическим характеристикам поверхности без каких-либо дополнительных предположений.

Оценка оптимальной для процесса синтеза аммиака энергии связи атома азота с поверхностью дала значение, близкое к средней величине для поверхности железного катализатора [15]. Трактовка вопроса об оптимальной энергии, развитая ранее [15] на примере синтеза аммиака, является более

* Более точные измерения, выполненные позднее [48], дают $A_2 = 42$ *ккал*.

частной, чем приведенная здесь, так как заранее предполагает наличие лимитирующей и равновесных стадий.

Рассмотрим другой предельный случай — реакцию в условиях, далеких от равновесных. Примем вначале, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое, т. е. что ее скорость передается уравнением (43). Так как мы приняли, что система далека от равновесных условий, то

$$\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B \gg \varkappa_{-1} p_X \varkappa_{-2} p_Y \tag{117}$$

и

$$\omega \approx \omega_+. \tag{118}$$

Вследствие того что концентрация продуктов реакции мала, их тормозящее действие незаметно, т. е.

$$\varkappa_1 p_A + \varkappa_2 p_B \gg \varkappa_{-1} p_X + \varkappa_{-2} p_Y. \tag{119}$$

Поэтому скорость реакции приближенно выражается уравнением

$$\omega = \frac{\varkappa_1 p_A \varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_2 p_B}. \tag{120}$$

Неравенство (119) позволяет заменить уравнения (40) и (41) следующими приближенными уравнениями

$$\eta = \frac{\varkappa_1 p_A}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_2 p_B}, \tag{121}$$

$$1 - \eta = \frac{\varkappa_2 p_B}{\varkappa_1 p_A + \varkappa_2 p_B}. \tag{122}$$

Уравнение (121) показывает, что $\eta = 1/2$ при

$$\varkappa_1 p_A = \varkappa_2 p_B. \tag{123}$$

Таково условие максимальной активности катализатора при реакции, протекающей в идеальном адсорбированном слое вдали от равновесия.

Пусть теперь реакция происходит в реальном адсорбированном слое. На основании равенства (118) ее скорость в области средних покрытий, которую нам нужно рассмотреть, передается уравнением (88). Так как концентрация продуктов реакции мала, то

$$\varkappa_1^0 p_A \gg \varkappa_{-2}^0 p_Y \tag{124}$$

и

$$\varkappa_2^0 p_B \gg \varkappa_{-1}^0 p_X. \tag{125}$$

Поэтому для скорости реакции получаем приближенное уравнение

$$\omega = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} (\varkappa_1^0 p_A)^{1-\alpha} (\varkappa_2^0 p_B)^{\alpha}, \tag{126}$$

или, при $\alpha = 1/2$,

$$\omega = \frac{\pi}{f} (\varkappa_1^0 p_A \varkappa_2^0 p_B)^{1/2}. \tag{127}$$

Поскольку произведение $\varkappa_1^0 \varkappa_2^0$ не зависит от ε^0, мы получаем скорость реакции, зависящую от природы поверхности лишь в той мере, в какой различаются величины f для разных поверхностей, при условии, что реакция протекает в области средних заполнений. Этот результат уже был получен выше для общего случая. Наибольшая возможная скорость реакции достигается в идеальном адсорбированном слое при соблюдении уравнения (123).

Предположим теперь, что в системе идет реакция между веществами X_1, X_2 ..., Y_1, Y_2, ..., а концентрации веществ A_1, A_2, ..., B_1, B_2,...

много меньше равновесных, т. е.

$$\omega \approx -\omega_-. \tag{128}$$

Мы, следовательно, рассматриваем обратную реакцию вдали от равновесия. Условием максимальной (по абсолютной величине) скорости реакции будет равенство

$$\varkappa_{-1} p_X = \varkappa_{-2} p_Y. \tag{129}$$

Примем для простоты, что $p_A = p_B$ и $p_X = p_Y$. Тогда катализатор наибольшей активности для прямой реакции определяется условием $\varkappa_1 = \varkappa_2$, а для обратной — условием $\varkappa_{-1} = \varkappa_{-2}$. Эти условия, вообще говоря, не удовлетворяются одновременно, поэтому катализатор, наиболее активный для прямой реакции вдали от равновесия, не будет совпадать с катализатором, наиболее активным для обратной реакции вдали от равновесия.

В противоположность этому, для системы в состояниях, близких к равновесному, одно и то же условие определяет наибольшую активность катализатора как для прямой, так и обратной реакции, поскольку, как мы видели выше, в таких системах степень покрытия поверхности отвечает адсорбционно-химическому равновесию по отношению к быстрой стадии, одной и той же для прямой и обратной реакции.

Условия, выражаемые уравнениями (123) и (129), являются кинетическими, а не термодинамическими. Неизвестно какое-либо общее соотношение между величинами g_1 [уравнения (67) и (68)] и g_2 [уравнения (69) и (70)]. В одном специальном случае, однако, мы можем предположить существование такого рода соотношения, хотя бы, приближенного,— а именно, если вторая стадия при протекании в обратном направлении аналогична первой стадии в прямом направлении, и наоборот. Для этого необходимо, чтобы в соответствующие реакции вступало равное число молекул. Развивая предположения, сделанные ранее, мы примем, что зависимость вида

$$\varkappa = gK^{1/2} \tag{130}$$

приближенно выполняется не только для данной реакции при переходе от одной поверхности к другой, но и при переходе от одной реакции к другой, аналогичной реакции.

Это значит, что в рассматриваемом случае

$$g_1 = g_2. \tag{131}$$

Реакции, стадии которых подчиняются уравнению (131), будем называть симметричными.

Если $p_A = p_B$, уравнения (123) и (130) дают

$$K_1 = K_2. \tag{132}$$

Такой же результат, при $p_X = p_Y$, дает уравнение (129).

Таким образом в случае симметричной реакции не только при малом, но и при большом удалении от равновесия катализатор, наиболее активный для прямой реакции, является одновременно наиболее активным и для обратной реакции.

Учитывая приближенный характер рассмотрения, можно считать уравнение (132) эквивалентным следующему соотношению между тепловыми эффектами стадий:

$$Q_1 = Q_2. \tag{133}$$

Это уравнение определяет оптимальное значение ε.

Из рассмотренных выше примеров гетерогенных каталитических реакций, укладывающихся в простую двустадийную схему, строго симметричными являются реакции изотопного обмена (8) и (12). В случае этих реакций первая стадия в прямом направлении и вторая стадия в обратном

направлении отличаются лишь тем, что атом заменен его изотопом. Выполнимость уравнения (131) поэтому не вызывает сомнений.

Можно предположительно считать симметричной также реакцию водяного газа (4). В этом случае применимость уравнения (131) является гипотетической.

Реакции синтеза аммиака (22) и окисления сернистого газа (26) не симметричны; уравнение (131) в случае этих реакций не может выполняться уже хотя бы потому, что величины g_1 и g_2 имеют различную размерность.

Реакции двойного разложения, описываемые уравнением (30), могут быть симметричными. Тогда условием наибольшей активности катализатора будет уравнение (133). Предполагая, что реакция идет по схеме Поляни, мы получим следующие выражения для тепловых эффектов стадий:

$$Q_1 = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} - (Q_{AB} + Q_{CD}); \tag{134}$$

$$Q_2 = -(Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) + Q_{AD} + Q_{BC}. \tag{135}$$

Здесь K означает атом катализатора, Q_{AK} — энергия связи AK и т. д. Уравнения (133), (134) и (135) дают:

$$Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = \frac{1}{2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}). \tag{136}$$

Заметим, что

$$Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = \varepsilon. \tag{137}$$

Таким образом, чтобы активность катализатора была наибольшей, энергия связи с поверхностью комплекса $\begin{pmatrix} AD \\ BC \end{pmatrix}$ должна равняться полусумме энергий связей, разрывающихся и образующихся при реакции. Этот результат был получен ранее А. А. Баландиным [7, 20] при помощи аргументации, в ряде пунктов существенно отличающейся от подхода, использованного здесь. А. А. Баландин рассматривает уравнение (136) как количественное выражение принципа энергетического соответствия в катализе.

В итоге приведенного рассмотрения можно дать следующий ответ на вопрос, поставленный в начале статьи, о возможности осуществления выбора наиболее активного катализатора для данной реакции на основе данных термодинамического характера. В общем случае такой выбор не может быть сделан, но он делается возможным при условии, если реакция протекает в условиях, близких к равновесным, или если реакция симметрична.

ВЫВОДЫ

Механизмы ряда гетерогенных каталитических процессов, а также некоторых реакций газов с твердым телом, могут рассматриваться как частные случаи простой двустадийной схемы, выражаемой уравнениями (2) и (3). В эту схему может быть включен и дублетный механизм А. А. Баландина.

Скорость реакций, протекающих стационарно по простой двустадийной схеме, в случае идеального адсорбированного слоя выражается уравнением (43). Она может быть представлена как разность скоростей реакции в прямом и обратном направлении, определяемых уравнениями (44) и (45). В случае реального адсорбированного слоя, когда адсорбция промежуточного вещества следует логарифмической изотерме (55), скорость реакции в прямом и обратном направлении определяется уравнениями (88) и (89). При выводе этих уравнений использовано предположение о линейной зависимости, в пределах данной поверхности, энергии активации стадий реакции от энергии адсорбции промежуточного вещества.

Как частные случаи общей трактовки получаются согласующиеся с опытом уравнения кинетики следующих реакций: сдвига равновесия водяного газа, изотопного обмена между двуокисью и окисью углерода, восстановления двуокиси углерода углем, синтеза и разложения аммиака, окисления сернистого газа.

Предположение о применимости упомянутой выше линейной зависимости, при переходе от одной поверхности к другой, позволяет установить условия, наибольшей скорости реакции (на единицу поверхности). Считая коэффициент α в линейной зависимости равным $^1/_2$, находим, что наибольшая скорость реакции будет осуществляться при половинном покрытии поверхности (в случае идеального адсорбированного слоя) или при средних покрытиях (в случае реального адсорбированного слоя). Выводы согласуются с опытными данными, относящимися к синтезу аммиака на различных металлах.

Если реакция протекает в системе, состав которой не сильно удален от равновесного, то одна из стадий является равновесной, а другая — лимитирующей. Тогда условие наибольшей скорости реакции удовлетворяется при определенных значениях термодинамических величин, характеризующих равновесную стадию.

В системе, далекой от равновесия, условие наибольшей скорости реакции, вообще говоря, не может быть сведено к термодинамическим характеристикам, таким, как энергия адсорбции промежуточного вещества. При этом катализатор, наиболее активный при прямой реакции, не совпадает с таковым для обратной реакции. Это совпадение имеет место и возникает возможность сведения кинетического условия наибольшей активности катализатора к термодинамическому условию, если реакция симметрична, т. е. вторая стадия в обратном направлении аналогична первой стадии в прямом направлении, благодаря чему энергии активации стадий укладываются в общую линейную зависимость. Считая дублетные реакции А. А. Баландина симметричными, приходим к критерию наибольшей активности катализатора, идентичному с полученным ранее А. А. Баландиным другим путем.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
2. В. В. Воеводский. Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 423.
3. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности», ГХИ, М., 1955, стр. 233.
4. C. Wagner, K. Hauffe. ZS. Elektrochem., 45, 309, 1939.
5. S. A. Taylor, N. Thon, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4169, 1952.
6. H. N. Thon, H. A. Taylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2747, 1953.
7. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 16, 793, 1946.
8. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
9. Н. В. Кулькова, Э. Д. Кузнец, М. И. Темкин, ДАН, 90, 1047, 1953.
10. В. А. Европин, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 30, 348, 1956.
11. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 1154, 1915.
12. А. Ф. Семечкова, Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 14, 291, 1940.
13. J. Gadsby, C. N. Hinshelwood, K. W. Sykes, Proc. Roy. Soc., A187, 129, 1946; F. J. Long, K. W. Sykes. Proc. Roy. Soc., A193, 377, 1948.
14. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939. См. также Успехи химии, 7, 1092, 1938.
15. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.

16. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Журн. хим. пром., **14**, 1241, 1937.
17. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **15**, 296, 1941.
18. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Журн. физ. химии, **18**, 87, 1944.
19. M. Polanyi, ZS. Elektrochem, **35**, 561, 1929.
20. А. А. Баландин, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461.
21. М. И. Темкин, Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности», ГХИ, М., 1955, стр. 256.
22. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., **40**, 1361, 1403, 1918.
23. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, **74**, 763, 1950.
24. I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., **17**, 621, 1921—22.
25. М. И. Темкин, Е. А. Михайлова, Acta Phys. chim. URSS, **2**, 9, 1935.
26. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин. Журн. физ. химии **27**, 1181, 1953.
27. Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, **7**, 436, 1949.
28. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин. Журн. физ. химии (в печати).
29. А. Х. Брегер, А. А. Жуховский, Журн. физ. химии ,**21**, 423, 1947.
30. М. И. Темкин, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 484.
31. M. Boudart, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 3556, 1952.
32. Я Б. Зельдович, Acta phys. chim. URSS, **1**, 961, 1935.
33. М. И. Темкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, **20**, 1441, 1946.
34. М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, вып. 6, стр. 54. 1949.
35. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
36. R. Sips. Journ. Phys. Chem., **16**, 490, 1948.
37. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **11**, 169, 1938.
38. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., **34**, 11, 1938.
39. А. Н. Фрумкин, ZS. phys. Chem. (A), **160**, 116, 1932.
40. С. Л. Киперман, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **20**, 369, 623, 1946.
41. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, **24**, 1312, 1950.
42. И. П. Сидоров, В. П. Лившиц, Журн. физ. химии, **21**, 1177, 1947.
43. В. Д. Лившиц, И. П. Сидоров, Журн. физ. химии **26**, 538, 1952, Труды ГИАП, **1**, 72, 1953.
44. K. Love, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 3297, 1941.
45. S. Brunauer, K. Love, R. Keenan, Journ. Amer. Chem., Soc., **64**, 751, 1942.
46. S. Enomoto, J. Horiuti, Journ. Res. Inst. Catalysis Kokkaido University, **3**, 87, 1955.
47. S. Enomoto, J. Horiuti, H. Kabayashi, Journ. Res. Inst. Catalysis Kokkaido University, **3**, 185, 1955.
48. И. П. Сидоров, В. Н. Шишкова, М. И. Темкин, Труды ГИАП (в печати).
49. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, ДАН, **105**, 123, 1955.
50. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 21.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛЬНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ РЕЗОЛЬНЫХ СМОЛ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИТОВ

Л. И. Голубенкова, Г. Л. Слонимский и В. А. Каргин

Ранее [1,2] нами было показано, что в процессе образования и отверждения резольной фенольно-формальдегидной смолы в первых двух стадиях (в стадии резола и резитола) существенную роль играют связи физической природы.

В стадии резола смола представляет собой смесь сравнительно низкомолекулярных линейных продуктов. В резолах возможно образование более длинных цепочек за счет межмолекулярных связей.

В стадии резитола молекулы способны связываться в пространственную сетку поперечными связями. Количество поперечных связей в резитоле не очень велико; именно этим обусловлена способность резитола к значительным высокоэластическим деформациям. В зависимости от условий (температуры, растворителя и пр.) количество связей в резитоле может меняться.

Смола в последней стадии отверждения, в стадии резита, характеризуется полной потерей плавкости и растворимости в органических растворителях.

Нами исследовались резиты различной степени отверждения, полученные при термической обработке резольной смолы (молярное соотношение фенола и формальдегида — 6 : 7, катализатор — аммиак).

Провести резкую границу между глубоко конденсированными резитолами и резитами довольно трудно, так как изменение тех или иных свойств смолы при ее переходе от резитола к резиту происходит постепенно. Поэтому мы условно считали смолу перешедшей в резит в том случае, если она не набухала в ацетоне и этиловом спирте при комнатной температуре.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕЗИТОВ

Термомеханические свойства резитов в значительной степени зависят от условий их изготовления (температуры отверждения, времени выдержки при высоких температурах, катализатора и т. д.). Даже резиты, полученные с одним и тем же катализатором, как это имело место в нашей работе, показывают большое разнообразие термомеханических свойств.

Исследование резитов при различных температурах и напряжениях показало, что они подчиняются закону пропорциональности, т. е. между величиной напряжения и равновесной деформацией существует линейная зависимость.

На рис. 1 дана зависимость равновесной деформации образцов резита от величины напряжения для 25° и 150°. Как при 25°, так и при 150° наблюдается линейная зависимость между напряжением и равновесной деформацией.

Подчинение резитов закону пропорциональности указывает на то, что они обладают пространственным строением. Количество поперечных связей в резите определяется в первую очередь степенью отверждения образца, но в любом образце резита поперечных связей будет больше, чем в резитоле, на что указывают более высокие значения равновесных модулей упругости резитов по сравнению с резитолами.

Несмотря на это, количество химических связей даже в резите не может быть очень большим, так как иначе модули упругости резитов по своей

величине должны были бы приближаться к величинам, характерным для обычных низкомолекулярных стекол. На практике же модули упругости резитов значительно меньше модуля упругости низкомолекулярного стекла.

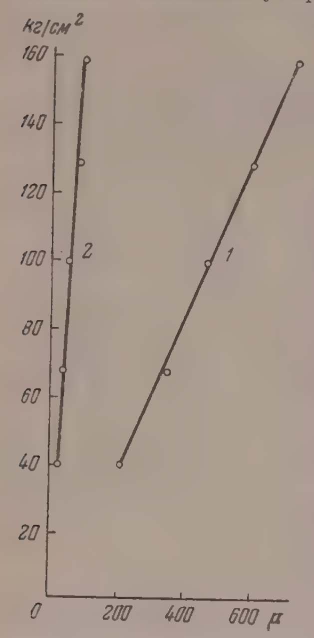


Рис. 1. Зависимость между равновесной деформацией и напряжением для резитов: *1*—150°, *2*—25 С°

Термомеханические исследования также показали, что резит не может находиться в вязкотекучем состоянии. При высоких температурах и под действием больших напряжений резиты способны к значительным высокоэластическим деформациям.

На рис. 2 представлена зависимость деформации от времени при нагружении и разгружении образцов. Испытывались одинаковые образцы резита, но время действия напряжения было разным. Испытание проводилось при 160°.

На рис. 2 видно, что при увеличении времени действия напряжения на образец остаточная деформация возрастает, т. е. на первый взгляд, из этого можно сделать вывод о том, что резит течет.

Однако в данном случае имеет место не течение резита, а лишь развитие в нем высокоэластической деформации. Этот вывод вытекает из того, что если бы имело место истинное течение, то модуль эластичности образца изменялся бы постоянно во времени в сторону уменьшения и, в конечном счете, стал бы

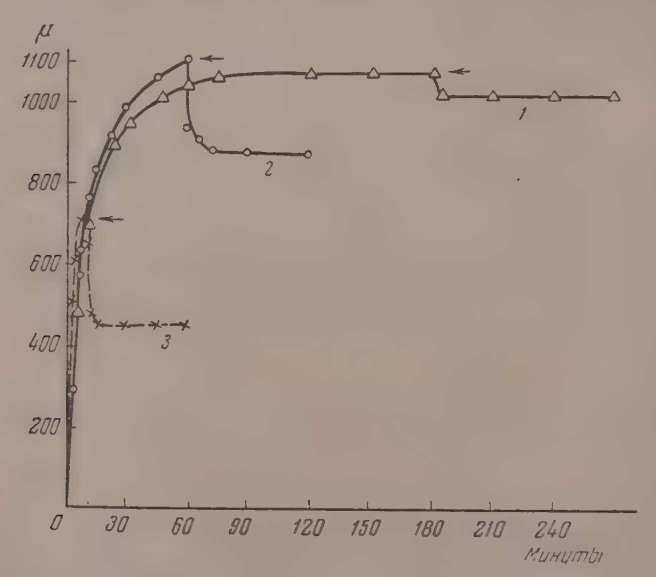


Рис. 2. Зависимость деформации резита от времени при действии постоянного напряжения (129 *кг/см²*) и после прекращения его действия. Длительность действия напряжения: *1*—180 мин.; *2*—60 мин.; *3*—10 мин.; при 160° С. Стрелками отмечены моменты снятия напряжения

равен нулю. Однако при испытании резитов всегда получается конечное равновесное значение модуля эластичности.

Возникающая остаточная деформация связана не с течением резита, а с тем, что процесс конденсации в фенольно-формальдегидной резольной смоле не ограничивается первыми двумя стадиями, но протекает в значительной степени и в последней стадии—в стадии резита. Поэтому полученная остаточная деформация (рис. 2) не является обычной: это — фиксированная возникающими новыми связями (благодаря протеканию процесса дальнейшего отверждения) высокоэластическая деформация. Чем дольше действует на образец напряжение, тем большее количество новых связей может при этом образоваться и тем большей по величине оказывается остаточная деформация. Прогревание таких фиксированных деформированных образцов при более высоких температурах (~180°) в течение длительного времени (30 час.) не приводит к уничтожению остаточной деформации. Таким образом образовавшиеся в деформированном резите в результате процесса дальнейшего отверждения новые связи не дают возможности образцу уничтожить эту деформацию даже при более высоких температурах.

РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ В РЕЗИТАХ

Термомеханическое поведение резитов в значительной степени зависит от глубины процесса отверждения, прошедшего в них.

Как уже указывалось выше, реакция конденсации не ограничивается стадией резола и резитола, но играет большую роль также и в резите. Даже глубоко отвержденные образцы резита под действием температуры и напряжения испытывают дальнейшие изменения своих механических свойств.

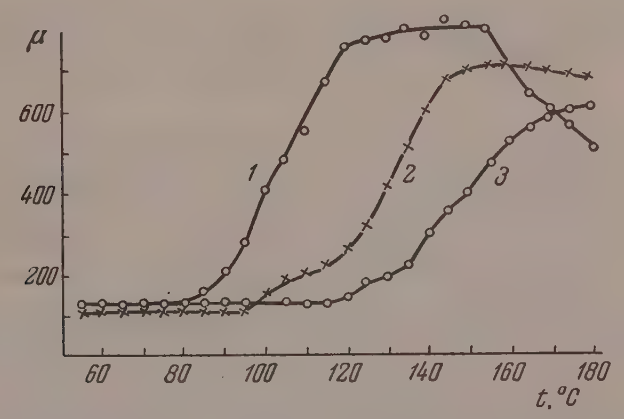


Рис. 3. Зависимость деформации резита различной степени отверждения от температуры. Время действия постоянного напряжения (129 *кг/см²*) 10 сек. *1*, *2*, *3* соответствуют повышению степени отверждения

Термомеханические кривые, снятые для резитов различной глубины отверждения, имеют разный характер. На рис. 3 дана зависимость деформации от температуры для резитов, степень отверждения которых различна. Из этого рисунка видно, что по мере дальнейшей конденсации температура стеклования образцов перемещается в область более высоких температур *.

---

* Возрастающие номера кривых на рис. 3 соответствуют повышению степени отверждения.

Более глубоко отвержденные образцы резита проявляют при одной и той же температуре меньшую деформируемость, чем образцы меньшей степени отверждения. В менее отвержденных образцах резита дальнейший процесс отверждения протекает значительно быстрее (большее уменьшение деформации при высоких температурах).

При повторном испытании того же образца резита оказывается, что он имеет значительно более высокое значение модуля эластичности, чем при его первоначальном испытании. Такое нарастание модуля эластичности образцов резита при повторном испытании также указывает на то, что в резите продолжают протекать реакции дальнейшего отверждения.

Термомеханические кривые, снятые последовательно для одного и того же образца резита, даны на рис. 4.

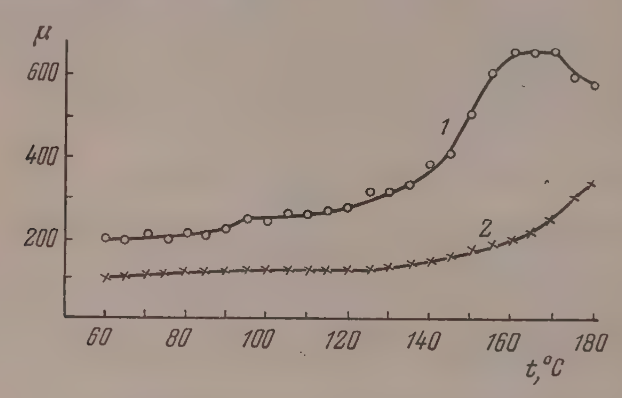


Рис. 4. Зависимость деформации резита от температуры при повторной деформации. *1* — первая деформация; *2* — повторная деформация. Время действия постоянного напряжения (129 *кг/см²*) 10 сек.

При предварительном прогреве образцов резита было выяснено, что такой прогрев может приводить не только к увеличению модуля, но и к его уменьшению. Образец резита был прогрет при 140° в течение 160 мин. и затем испытывался при 200°. Модуль эластичности этого образца при 200° оказался равным $E = 350$ *кг/см²*. Другой такой же образец испытывался при 200° без предварительного прогрева, и его модуль эластичности при этой температуре оказался равным $E = 490$ *кг/см²*.

Прогревание таких же образцов резита при температуре выше 160° приводит к тому, что модуль эластичности образца, измеренный при 200°, значительно возрастает. Эти результаты были проверены и подтверждены на ряде других образцов. При этом было выяснено, что для каждого образца резита существует определенный интервал температур, в пределах которого при предварительном прогревании образца наблюдается уменьшение равновесного модуля эластичности (при испытании при более высокой температуре) по сравнению с непрогретыми образцами.

Таким образом не всякая температура предварительного прогрева способствует более быстрому протеканию процесса дальнейшего отверждения. Было выяснено, что чем более глубоко законденсирован образец, тем более высокая температура предварительного прогрева требуется для ускорения протекания реакции конденсации.

Следовательно, пространственная сетка, существующая в резите, не является стабильной: для резита характерна термическая подвижность сетки. Выдержка резита при определенных температурах приводит к разрушению части связей, что выражается в уменьшении модуля эластичности, измеренного при более высокой температуре. При предварительной выдерж-

е при других (более высоких) температурах происходит увеличение значения модуля эластичности, т. е. число связей нарастает.

Резит не удается полностью растворить ни в одном органическом растворителе. Нерастворимость резита указывает на то, что в образовании пространственной сетки участвуют также и прочные химические связи.

ХАРАКТЕР СВЯЗЕЙ В РЕЗИТАХ

Для выяснения характера связей, существующих в резите, была снята зависимость равновесного модуля эластичности E от температуры.

На рис. 5 дана зависимость $\lg E$ от $1/T$. Из этого рисунка видно, что в интервале температур 120—200° наблюдается линейная зависимость между этими величинами. Ниже 120° линейная зависимость нарушается.

Испытание этого образца в широком интервале температур показало, что при температуре выше 120° в данном образце резита в значительной степени развивается высокоэластическая деформация. Таким образом линейная зависимость между $\lg E$ и $1/T$ наблюдается тогда, когда образец находится в высокоэластическом состоянии.

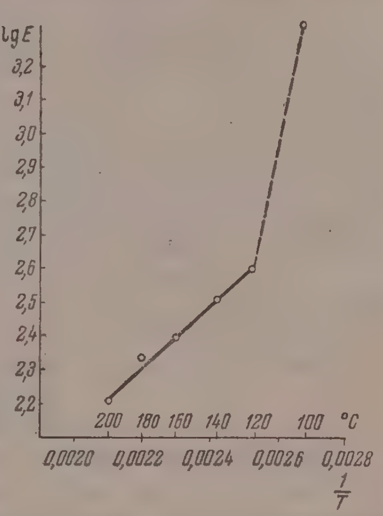


Рис. 5. Зависимость между десятичным логарифмом равновесного модуля эластичности резита и обратной абс. температурой

Из наклона прямой рис. 5 была рассчитана энергия связи, ответственной за образование лабильной сетки.

Как известно [3], равновесный модуль эластичности пропорционален числу узлов N в сетке в степени $^2/_3$:

$$E = AN^{2/3} = AN_0^{2/3}\, e^{(2/3)\,(U/RT)}, \qquad (1)$$

так как $N = N_0 e^{U/RT}$, где U — энергия образования узла, T — абс. температура, R — газовая постоянная и A — постоянная.

Логарифмируя (1), находим

$$\lg E = \text{const} + \frac{2}{3}\,\frac{U}{R}\,\lg e\,\frac{1}{T}. \qquad (2)$$

Из (2) следует, что величина $\frac{2}{3}\,\frac{U}{R}\,\lg e$ равна тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg E$, $1/T$.

Из данных рис. 5 получаем

$$\frac{2}{3}\,\frac{U}{R}\,\lg e = 0{,}87\cdot 1000\,*$$

или

$$U = \frac{3\cdot 870\cdot 2}{2\cdot 0{,}43} \approx 6 \text{ } \textit{ккал/моль} \text{ связей.}$$

Таким образом энергия образования связи в резите равна приблизительно 6 *ккал/моль* связей, что соответствует энергии водородной связи.

Следовательно, из этого можно сделать вывод, что водородные связи играют существенную роль в последней стадии отверждения смолы — в резите. В связи с этим естественно предположить, что вторичные цепные и пространственные структуры физической природы, обнаруженные в резоле и резитоле [1, 2], также обусловлены водородными связями.

---

* Умножение на 1000 необходимо вытекает из масштаба графика.

ВЫВОДЫ

1. Процесс отверждения фенольно-формальдегидной резольной смолы не ограничивается стадией резола и резитола, но протекает в значительной степени и в стадии резита.

2. В стадии резита пространственная сетка образуется как физическими, так и химическими связями. Однако физические связи (водородные связи) играют существенную роль, что проявляется в эластичности резитов при повышенных температурах и в значительном уменьшении равновесных модулей эластичности при повышении температуры. Химические связи образуются при более высоких температурах и при более длительных прогревах.

3. В зависимости от температуры предварительного прогрева возможно как повышение, так и понижение модуля эластичности резита (при испытании при более высоких температурах), т. е. возможно как увеличение, так и уменьшение количества поперечных связей в резите.

Институт пластмасс и
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский и Л. И. Голубенкова, Журн. физ. химии, 30, 2435, 1956.
2. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин и Л. И. Голубенкова, Журн. физ. химии, 30, 2656, 1956.
3. Г. М. Бартенев, Журн. техн. физики, 22, 1154, 1952.

INVESTIGATION INTO THE PROCESS OF CURING OF PHENOLFORMALDEHYDE RESINS

III. INVESTIGATION OF RESITES

***L. I. Golubenkova, G. L. Slonimskii* and *V. A. Kargin* (Moscow)**

Summary

A study of the mechanical properties of resites has shown that the three-dimensional network in resins of such type is formed by bonds of both chemical and physical nature. The main role in determining the complex of mechanical properties of the resite is played by hydrogen and not by chemical bonds that are formed only on prolonged heating at elevated temperatures.

Attention is drawn to the underestimation of the part played by physical interactions in developing concepts regarding the mechanism of curing.

1957 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXXI, вып. 1

ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОКИСЕЙ МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Н. А. Шишаков

Известно, что на основании диффракционной картины от поликристаллического вещества, дающей сведения о межплоскостных расстояниях, вообще говоря, невозможно получить данные о координатах атомов и о расстояниях между ними, т. е. определить структуру полностью. Некоторым выходом из затруднительного положения, создающегося при анализе малых количеств веществ в поликристаллическом виде, является применение метода радиального распределения в той форме, в какой он применяется при электронографическом анализе структуры молекул в парах. Правда, при этом удается получать сведения лишь о немногих межатомных расстояниях, но это относится главным образом к кратчайшим расстояниям, которые часто являются особенно характерными и которые могут давать представления об атомных радиусах и о природе химической связи. Последнее обстоятельство и казалось привлекательным при анализе разнообразных веществ электронографическим методом, когда данные для полного структурного анализа являются недостаточными.

Из разнообразных известных формул для анализа радиального распределения была выбрана несколько упрощенная формула Мэкла и Саттона [1]

$$D(r) = k\Sigma I s^2 \frac{\sin sr}{sr}, \qquad (1)$$

где I — интенсивность рассеяния при соответствующем значении s, а $s = 4\pi \frac{\sin\vartheta}{\lambda}$. Правда, эта формула не позволяет непосредственно оценивать относительные числа межатомных расстояний среди других, но является достаточной для отчетливого выявления их наличия, в чем можно убедиться из приводимых далее результатов.

Окись или гидроокись γ'-$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (структура Бюргерса). Этому известному веществу приписывают формулу Al_2O_3. По данным Бюргерса с соавторами [2] и Фервэя [3] решетка принадлежит к типу каменной соли с четырьмя ионами кислорода и в среднем с $2\,^2/_3$ ионами алюминия в ячейке, распределенными статистически по окта- и тетраэдрическим пустотам между анионами. Константа решетки $a = 3{,}95$ Å. По аналогии с вдвое большей кубической ячейкой также дефектной структуры γ-Al_2O_3 структуре Бюргерса приписывают ту же плотность 3,6, тогда как измеренная плотность составляет 3,3. Однако это разногласие в плотностях, а также слишком различные способы получения той и другой окиси указывают на необходимость пересмотра этого вопроса. С этой целью и был применен метод радиального распределения.

Для анализа были использованы данные об углах и интенсивностях, заимствованные из работы [2] и приведенные в табл. 1. Полученная кривая радиального распределения представлена на рис. 1. Найденные из кривой межатомные расстояния перечислены в табл. 2, куда включены также и те данные, которые входят в описанную Фервэем структуру γ'-Al_2O_3. Очевидно, что кривая достаточно хорошо показывает дей-

ствительно существующие в структуре межатомные расстояния 1,8 и 2,8 Å, которые вполне можно приписать расстояниям между ионами Al — O и ионами O — O. Однако наличие довольно резкого максимума $r = 1{,}2$ Å позволяет предполагать, что это есть расстояние O — H, т. е. что данное вещество является не чистой окисью, а, скорее гидроокисью.

Таблица 1

Данные рентгенограммы Бюргерса

$\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$	I
1,975	5
1,396	10
1,140	10
0,988	5
0,883	5
0,806	5

Таблица 2

Межатомные расстояния в структуре Бюргерса

По кривой радиального распределения, Å	По структуре решетки по данным Фервэя, Å
1,2	—
1,8	1,71—1,98
2,8	2,78
3,5	3,28; 3,40; 3,95
4,7	4,29; 4,80; 5,12

Если предположить, что состав вещества соответствует формуле AlOOH при двух молекулах в кубической ячейке, то получим для плотности следующее значение

$$\sigma = \frac{m_{\text{H}} MZ}{a^3} = \frac{1{,}62 \cdot 10^{-24} \cdot 59{,}98 \cdot 2}{(3{,}95 \cdot 10^{-8})^3} = 3{,}2,$$

которое ближе к экспериментальному значению плотности 3,3, чем к вычисленному 3,6 в предположении $2^2/_3$ молекул Al_2O_3 в ячейке. Поэтому можно считать, что предположение о наличии водорода в структуре справедливо, т. е. что вопрос о составе и структуре остается пока открытым.

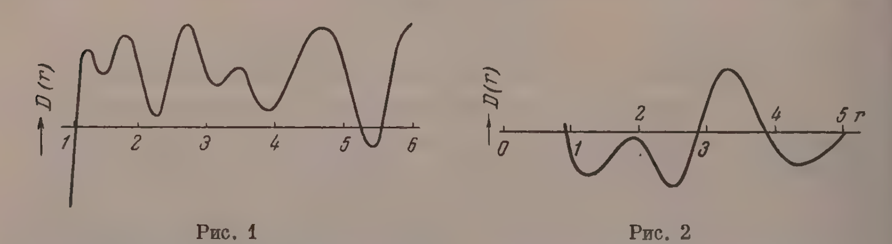


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кривая радиального распределения по рентгенограмме Бюргерса от структуры, обозначаемой γ'-Al_2O_3. Первый максимум принадлежит, вероятно, расстоянию O—H

Рис. 2. Кривая радиального распределения по электронограммам от структуры σ-AlOOH

Гидроокись σ-AlOOH или структура Штейнхейля ε-Al_2O_3. Эта структура была обнаружена электронографическим путем Штейнхейлем [4], который приписал ей состав Al_2O_3. Впоследствии, однако, было показано [5], что это вещество является не безводной окисью а гидроокисью, вероятно, состава AlOOH (в отличие от других гидроокисей алюминия ее можно обозначить буквой σ). Исходя из предположения, что структура этой гидроокиси гексагональная с константами $a = 3{,}08$ Å и $c = 4{,}70$ Å и что решетка ионная, можно ожидать, что в ней должны встречаться расстояния 1,88 Å для Al — OH и 3,08 Å для Al — Al и OH — OH. Кривая радиального распределения, приведенная на рис. 2,

получена по данным табл. 3, заимствованным из прежней работы [5]. Как видно из кривой, в структуре действительно имеются расстояния 2,0 и 3,2 Å, близкие к указанным выше, что подтверждает правильность определения ячейки и правильность предположения, что структура по своему типу близка к типу брусита α-Mg(OH)$_2$.

Таблица 3

Данные электронограммы Н. А. Шишакова [5] для σ-AlOOH

$\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$	I
2,644	20
1,537	30
1,321	10
1,005	10
0,893	5

Гидроокись β-Mg(OH$_2$) (новая структура). Эта гидроокись возникает на поверхности магния и его сплавов при обработке водяным паром, кипящей водой и горячими растворами щелочей. Она представляет интерес с точки зрения антикоррозионной защиты. Первоначально предполагалось [6], что она имеет ромбическую структуру, но потом оказалось [7], что относительные интенсивности линий на электронограмме от случая к случаю меняются, причем иногда выпадает или ослабляется часть линий, а остальные указывают на гексагональный характер структуры с константами решетки

$$a = 3{,}29\,\text{Å}, \quad c = 5{,}02\,\text{Å}, \quad c/a = 1{,}52.$$

Если предположить, что по своему типу эта структура близка к структуре брусита и отличается от него лишь константами, то в ней должны существовать следующие кратчайшие расстояния

$$\text{Mg}-\text{OH} = 2{,}02\,\text{Å}; \quad \text{OH}-\text{OH} = 3{,}29\,\text{Å}.$$

Кривая радиального распределения, вычисленная по данным, заимствованным из прежней работы (табл. 4), приведена на рис. 3.

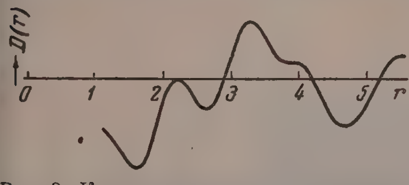


Рис. 3. Кривая радиального распределения по электронограммам от структуры β-Mg(OH)$_2$

Очевидно, что найденные по этим кривым кратчайшие межатомные расстояния 2,0 — 2,2 и 3,3 Å хорошо согласуются с ожидаемыми на основании вывода, что решетка гексагональна и что ее константы определены правильно.

Гидроокись железа δ-FeOOH. Эта гидроокись возникает при взаимодействии водяного пара при низких давлениях со свежей

Таблица 4

Данные электронограммы Шишакова для структуры β-Mg(OH)$_2$

I	$\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$	I	$\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta}$
2	2,847	4	1,366
5	2,508	3	1,236
3	1,888	4	1,047
5	1,646	3	0,984
1	1,564	3	0,942

тонкой пленкой железа, полученного путем конденсации пара железа в самом электронографе. Согласно прежним данным [5] кристаллы имеют

гексагональную структуру с константами

$$a = 2{,}668\,\text{Å}, \quad c = 4{,}766\,\text{Å}, \quad c/a = 1{,}786.$$

Уверенности в правильности определения ячейки не было, так как эта структура явно не бруситового типа, который легко определяется. Данные для анализа радиального распределения в этой структуре, заимствованные из упомянутой работы, приведены в табл. 5, а полученная из них кривая радиального распределения представлена на рис. 4.

Таблица 5

Электронографические данные для структуры δ-FeOOH

I	$\frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$	I	$\frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$
18	2,316	7	1,039
30	2,079	6	0,936
2	1,707	2	0,895
2	1,602	18	0,863
30	1,335	1	0,824
18	1,168	6	0,768
18	1,122	1	0,734

Здесь также оказывается, что найденные межатомные расстояния 2,7 и 4,7 Å хорошо совпадают с константами решетки 2,67 и 4,77 Å, а следовательно, и с важнейшими расстояниями Fe — Fe в гипотетической гексагональной структуре. Этим лишний раз подтверждается и правильность прежних заключений о характере ячейки и уместность проверки таких выводов методом радиального распределения. Возмож-

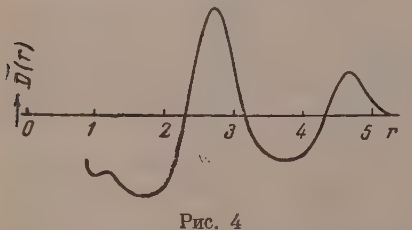
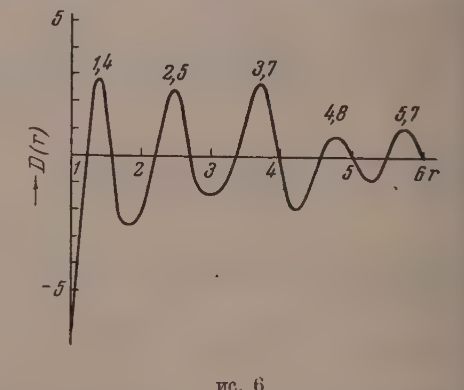


Рис. 4



ис. 6

Рис. 4. Кривая радиального распределения по электронограмме от структуры δ-FeOOH. Первая линия, вероятно, принадлежит расстоянию O — H, как и на рис. 1

Рис. 6. Кривая радиального распределения, полученная по электронографическим данным для окисленной поверхности золота

но, что первый максимум при $r = 1{,}2$ Å принадлежит расстоянию O — H, как и в случае рис. 1.

П е р е к и с ь з о л о т а AuO_6. В опытах В. В. Андреевой было найдено, что поверхность золота окисляется при нагревании в кислороде при 500°C. Незаметная на-глаз окисная пленка, имеющая, согласно оптическим исследованиям, значительную толщину, прекрасно обнаруживается и электронографическим способом. Измеренные по электронограмме (рис. 5) межплоскостные расстояния вместе с приближенной оценкой интенсивностей линий перечислены в табл. 6. Полученная из этих кривых кривая радиального распределения представлена на рис. 6. На ней об-

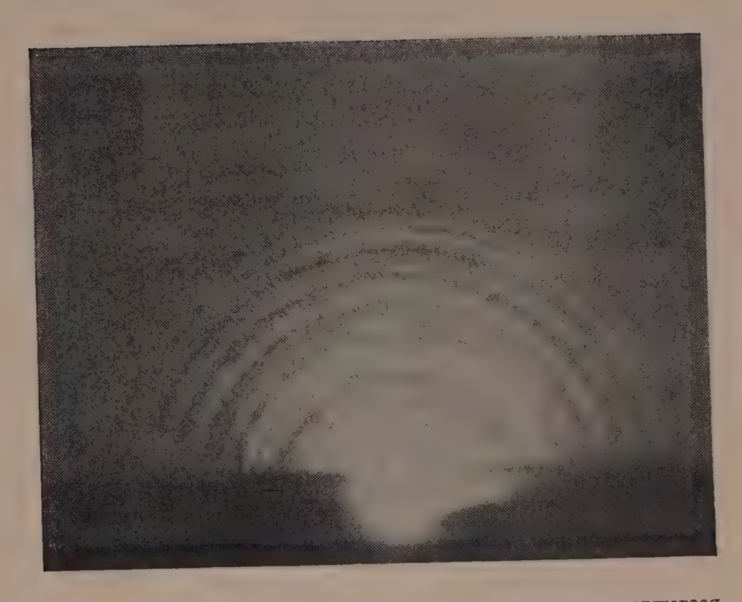


Рис. 5. Электронограмма от поверхности золота, нагревавшегося в кислороде при 500° С



Рис. 7. Электронограмма от тонкой пленки алюминия, обработанного кислородом на аноде разрядной трубки при напряжении около 600 V (получена Р. И. Назаровой)

наруживается ряд отчетливых максимумов. Большинство из них принадлежит, вероятно, расстояниям Au — Au. Расстояния Au — O вряд ли могли бы быть столь ясно выражены. К сожалению, сделать отсюда какие-либо выводы о структуре пока не представляется возможным. Однако первый максимум $r = 1{,}4$ Å не может относиться ни к тем, ни к другим расстояниям, так как ридиусы ионов золота и кислорода весьма велики. Кроме того, кажется совершенно невероятным, что максимум появился вследствие приближенности вычислений, т. е. вследствие преждевременного обрыва ряда так как в данном случае было использовано особенно много линий, вплоть до $d = 0{,}570$ Å, и так как максимум выражен чрезвычайно резко. Остается предполагать, что это есть расстояние между атомами кислорода, т. е. что в структуре находятся не атомные, а молекулярные ионы кислорода. Поэтому данную структуру приходится считать не окисью, а, скорее, перекисью золота. Относительно химической формулы можно сделать следующее заключение: поскольку этот кислородный максимум имеет весьма большую площадь, он мог бы возникнуть лишь за счет очень большого относительного количества кислорода. При максимальной известной валентности золота на каждой ион золота Au^{3+} должно было бы приходиться три одновалентных иона O_2^-, почему и приходится приписывать этому веществу формулу AuO_6.

Таблица 6

Данные электронограммы от окисной пленки на золоте

I	$\frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$	I	$\frac{\lambda}{2\sin\vartheta}$
2	5,21	2	1,123
5	3,106	5	1,043
10	2,704	2	1,007
10	2,246	1	0,942
1	2,028	5	0,912
2	1,825	2	0,864
10	1,738	1	0,816
10	1,587	2	0,764
1	1,521	2	0,726
1	1,431	2	0,689
5	1,364	1	0,629
2	1,304	2	0,603
1	1,206	1	0,570
5	1,177		

Природа первичной окисной пленки на алюминии. Этот вопрос остается до сих пор неразрешенным. Делались попытки наблюдать электронографически такую пленку на чистом алюминии, полученном путем конденсации в вакууме и соприкосавшемся затем с воздухом. Однако лишь в одном только случае [8] было обнаружено сверх линий алюминия диффузное кольцо с величиной $\frac{\sin\vartheta}{\lambda} = 0{,}15$ Å. В дальнейшем [9] было показано, что кроме такого же кольца получаются одно-два диффузных кольца на электронограмме от тонких пленок алюминия, обрабатывавшихся в электрическом разряде в кислороде. Одна из таких электронограмм приведена на рис. 7. С одной из них была получена микрофотометрическая кривая. При обработке последней, как это видно на рис. 8, приходилось учитывать также фон от остатков металлического алюминия и структуры Бюргерса, всегда возникающей при разряде. Полученные за вычетом общего фона кривые почернения от аморфной окиси алюминия показаны внизу на том же рис. 8. Найденные две симметричные кривые складывались, и из них выводилась средняя кривая

почернения, которая, вместе с вычисленной из нее кривой интенсивностей представлена далее на рис. 9.

Для получения кривых радиального распределения были использованы обе эти кривые. В обоих случаях в качестве членов суммы (1) бралось

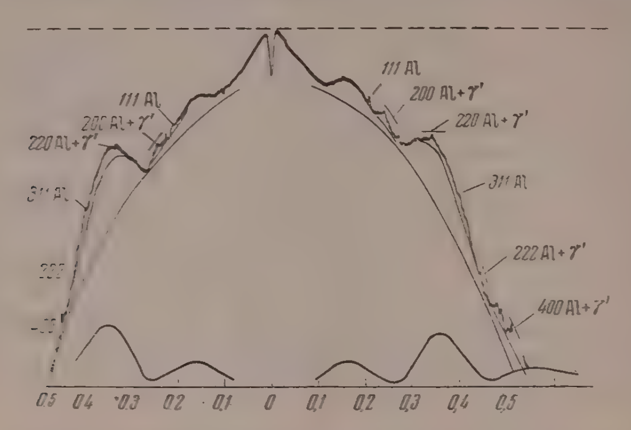


Рис. 8. Микрофотометрическая кривая, полученная по электронограмме от окисленной в кислородном разряде алюминиевой пленки

по 21 значению s (от $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}100$ до $\sin\vartheta/\lambda = 0{,}600$ с интервалами 0,025), умноженному на соответствующую интенсивность или почернение. Полученные кривые представлены на рис. 10. Для грубой проверки этих громоздких вычислений была также получена кривая по трем ординатам, соответствующим максимумам на верхних кривых рис. 9 при значениях $\sin\vartheta/\lambda$, равных 0,15; 0,36 и 0,57, причем для I были приняты значения соответственно 10, 10 и 5. Полученная кривая радиального распределения представлена на рис. 11.

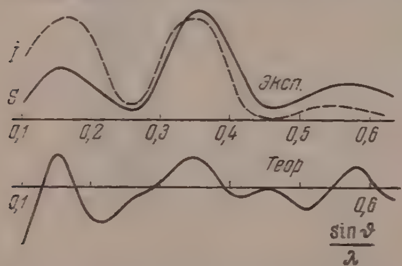


Рис. 9. Сравнение теоретической кривой интенсивностей рассеяния аморфной окисной пленкой на алюминии (нижняя кривая) с экспериментально полученными кривыми почернений и интенсивностей (верхние кривые)

Все эти три кривые радиального распределения согласно показывают, что для аморфной окисной пленки на алюминии характерными являются межатомные расстояния $1{,}85 \pm 0{,}05$ и $3{,}1 \pm 0{,}1$ Å.

Первое из них означает, вероятно, расстояние Al — O. Действительно, если считать, что при взаимодействии кислорода с алюминием происходит разрыв молекулы кислорода и ионизация атомов, то расстояние Al — O в возникающем соединении будет $0{,}57 + 1{,}32 = 1{,}89$ Å. Второй максимум соответствует, вероятно, расстоянию O — O в возникающих полиэдрах. Если предположить, что ион алюминия окружен четырьмя ионами кислорода, то из расстояния 1,85 от центра тетраэдра до его вершины находим, что длина ребра тетраэдра равна $1{,}85\sqrt{8/3} = 3{,}02$ Å, т. е. близка к найденной величине 3,1 Å. Наоборот, в предположении шестерной координации мы получили бы для длины ребра октаэдра величину $1{,}85\sqrt{2} = 2{,}61$ Å, которой на кривых радиального распределения не наблюдается. Отсюда следует заключение, что для данной аморфной окиси алюминия характерной является только тетраэдрическая координация, т. е. что в этом отно-

шении окись резко отличается от известных кристаллических окисей, где имеется также и октаэдрическая координация.

На основании этих и других электронографических данных, а также на основании сведений об адсорбции кислорода алюминием, можно составить себе общее представление о природе окисной пленки на алюминии. В работе Н. К. Андрущенко и П. Д. Данкова [10] методом медленного натекания было показано, что при давлениях кислорода порядка 10^{-1} *мм* рт. ст. толщина окисной пленки на алюминии составляет 8 —10 Å, что

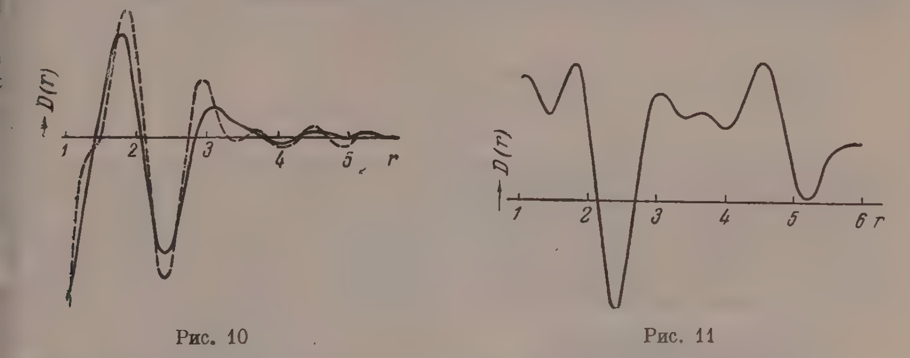


Рис. 10 Рис. 11

Рис. 10. Кривые радиального распределения для аморфной окиси алюминия, полученные по кривой почернения (пунктирная кривая) и по кривой интенсивностей (сплошная кривая)

Рис. 11. Кривая радиального распределения для аморфной окиси алюминия, полученная по трем максимумам почернения при $\sin\vartheta/\lambda = 0,15$; 0,36 и 0,57

соответствует 4—5 слоям кислородных анионов. Эта величина, найденная при расчете на видимую поверхность конденсированного на стекле алюминия, должна быть уменьшена примерно вдвое в соответствии со значительно большей истинной поверхностью, так что действительная толщина пленки должна быть оценена в два слоя кислородных анионов. Позднейшими опытами Н. К. Андрущенко [11] с малыми давлениями кислорода, проведенными в несколько других условиях и отчасти другими методами, эти результаты в основном были подтверждены, хотя в некоторых опытах получились намеки на толщину пленки, скорее, в три слоя анионов при расчете на истинную поверхность.

Эти соображения о толщине пленки могут быть перенесены и на случай окисной пленки на алюминии, образующейся при атмосферном давлении воздуха, хотя соответствующих непосредственных измерений, по-видимому, пока произведено не было. Утверждать это позволяют многочисленные опыты с конденсированными в вакууме пленками алюминия, длительное время находившимися на воздухе. При просвечивании таких пленок электронами они неизменно обнаруживают лишь линии металлического алюминия и полное отсутствие фона или диффузных колец. Единственным исключением был опыт [8], приведший к обнаружению одного диффузного кольца с $\sin\vartheta/\lambda = 0,153$. Правда, во многих последующих опытах с «отражением» электронов от пленок алюминия, полученных конденсацией на пьезокварцевой пластинке или на поверхности полированного железа, обнаруживались практически те же три диффузных кольца и сильный фон, какие возникают при газовом электрическом разряде. Это и не удивительно, так как при скольжении электронного луча вдоль поверхности имеет место незначительное его проникновение вглубь слоя и взаимодействие с несравненно более многочисленными точками, покрытыми окисной пленкой, чем в опытах с просвечиванием, где диффракция идет

главным образом за счет находящегося под пленкой металла. Таким образом приходится считать, что толщина и характер первичной окисной пленки на алюминии при всех этих условиях не зависят от давления кислорода.

Для проверки этих выводов, полученных методом радиального распределения, было проведено вычисление интенсивностей рассеяния как функции $\sin \vartheta/\lambda$ в предположении наличия найденных межатомных расстояний 1,8; 3,1; 3,7 и 4,5 Å, причем для первых двух вес $4\pi r$ был принят равным единице, а для последних двух равным двойке. Вычисление производилось по формуле Дебая без атомных множителей

$$I=\sum\sum\frac{\sin\left[4\pi\frac{\sin\vartheta}{\lambda}r\right]}{4\pi\frac{\sin\vartheta}{\lambda}r}. \tag{2}$$

Результаты вычислений представлены внизу на рис. 9, откуда видно что все три максимума в основном воспроизводятся при тех же $\sin \vartheta/\lambda$, при каких они наблюдаются на опыте.

Если основываться на полученных сведениях о межатомных расстояниях и о толщине окисной пленки, то общее ее строение можно представить себе так, как это указано на рис. 12. На поверхности металла находится слой кислородных ионов. На этом слое правильным образом уложены катионы. Следующий слой анионов расположен так, что катионы оказываются изолированными от воздействия атмосферного воздуха и лишенными возможности диффундировать наружу. По этой причине пленка оказывается полностью достроенной и притом имеющей защитные свойства. Конечно, самый верхний слой пленки и должен состоять из кислорода, так как иначе он был бы активным, и пленка продолжала бы расти. Однако с такою же определенностью можно говорить здесь и о структуре нижнего слоя. Чтобы он тоже мог считаться достроенным, надо, чтобы заряды анионов были насыщены и снизу. Это было бы возможным только тогда, когда примыкающие к анионному слою катионы приходились бы на пустоты между анионами. Это значит, что структура верхней части металла приспособлена к окисной пленке и тем самым отличается от структуры нижележащих слоев металла.



Рис. 12. Строение первичной окисной пленки на алюминии. Большие шары означают кислородные анионы, малые — алюминиевые катионы. Непосредственно под этой пленкой должны располагаться атомы самого металла

В добавление к этим данным о структуре окисной пленки на алюминии можно сказать еще, что вследствие перемещений атомов алюминия при постройке под нею образуются пустоты, которые могут заполняться как путем перестройки поверхности металла, так и путем приспособления рельефа пленки к рельефу поверхности металла.

ВЫВОДЫ

Выяснено, что метод радиального распределения в его простой форме с большой пользой может применяться к анализу строения твердых тел. Таким путем получены сведения о структуре некоторых окисей. Чтобы подчеркнуть оригинальность этих сведений, окиси обозначены новыми

реческими буквами. Приведенные химические формулы имеют условный характер — они написаны в представленном виде по соображениям техиометрии, но из-за малых количеств вещества судить о действительном го составе пока невозможно. О составе первичной окисной пленки на люминии трудно судить также и из-за ее непосредственной связи самим металлом. Во всяком случае, в отличие от прежних работ по этому опросу, не дающих ясных представлений о действительной природе этой ленки, приведенные сведения, по-видимому, можно считать близкими действительности.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
10.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mackle a. L. Sutton, Trans. Farad. Soc., 47, 691, 1937, 951.
2. W. Burgers, A. Claassen, J. Zernike, Zs. Phys., 74, 543, 1932.
3. E. Verwey, Zs. Krist., 91, 317, 1935.
4. A. Steinheil, Ann. Phys. (5), 19, 465, 1934.
5. Н. А. Шишаков, Журн. физ. химии, 26, 106, 1952.
6. Н. А. Шишаков, Журн. физ. химии, 26, 358, 1952.
7. Н. К. Андрущенко и Н. А. Шишаков, Журн. физ. химии, 30, 1966. 1956.
8. П. Д. Данков, А. А. Кочетков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 274, 1942.
9. П. Д. Данков, Д. В. Игнатов и Н. А. Шишаков, Электронографич. исслед. окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
10. Н. К. Андрущенко и П. Д. Данков, ДАН, 62, 353, 1948.
11. Н. К. Андрущенко, Журн. физ. химии, 30, 1900, 1956.

A STUDY ON THE ATOMIC-MOLECULAR STRUCTURE OF SOME OXIDES BY THE RADIAL DISTRIBUTION METHOD

N. A. Shishakov (Moscow)

Summary

The results of investigations are described of the new hydrated and non-hydrated oxides γ'-AlOOH, σ-AlOOH, β-$Mg(OH)_2$, δ-FeOOH and AuO_6 and of the primary oxide film on aluminum. For the first four substances the values for the interatomic distances previously found from powder diagrams have been confirmed by the radial distribution method. In the case of gold oxide, produced on heating the gold in an atmosphere of oxygen at 500° C, a distance of 1.4Å was found, bearing evidence to the presence of molecular ions of oxygen. In the primary oxide film on aluminum distances of 1.89 and 3.1Å were found. It was inferred that in this highly thin film the aluminum ions were present in the tetrahedral vacancies, distinguishing this film from other oxides of aluminum.

К ВОПРОСУ О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЯМИ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И СОСТАВА БИНАРНЫХ АЗЕОТРОПОВ

А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский

Вопрос о влиянии изменения температуры на смещение состава бинарных азеотропов был впервые исследован и в качественной форме разрешен М. С. Вревским [1, 2]. Полученные им результаты известны в литературе под названием второго правила или второго закона Вревского.

Со времени работ Вревского влияние температуры на состав азеотропов явилось предметом исследования ряда авторов. В. А. Киреевым [3], Карлсоном и Кольбурном [4], Коулсоном и Герингтоном [5] были предложены уравнения для количественного расчета влияния температуры на состав азеотропа. Уравнения названных авторов, при всех их несомненных достоинствах, основаны, в различной степени, на использовании полуэмпирических или приближенных закономерностей, что, естественно, лишает их общности применения.

Редлиц и Шутц [6], а также один из авторов настоящей статьи [7], вывели дифференциальное уравнение вида:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}} = -\frac{1-x_1}{\left(\dfrac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{\text{аз}}_{P,T}} \frac{L_1-L_2}{RT^2}, \tag{1}$$

где x_1 — молярная доля первого компонента в азеотропной смеси; L_1 и L_2 — парциальные молярные теплоты испарения первого и второго компонента, $f_1^{(1)}$— рациональный коэффициент активности первого компонента в растворе. Нижний индекс «аз» указывает, что производная берется при сохранении условий азеотропии, индекс «аз» сверху указывает на то, что производная берется для азеотропного состава, но без сохранения условий азеотропии.

Уравнение (1) является, по существу, математической формулировкой второго закона Вревского. Это уравнение выведено на основании общих термодинамических положений [7], но оно мало пригодно для практического использования.

Уравнение (1), однако, можно преобразовать и привести к более удобному виду. Для этой цели используем очевидные соотношения:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$$

или

$$\mu_1^0(T, P) + RT\ln x_1^{(1)} + RT\ln f_1^{(1)} = \mu_1^0(T) + RT\ln P + RT\ln x_1^{(2)}, \tag{2}$$

где $\mu_1^{(1)}$ и $\mu_1^{(2)}$ — химический потенциал первого компонента в растворе и в паре; $x_1^{(1)}$ и $x_1^{(2)}$ — молярные доли первого компонента в растворе и в паре.

Известно [7], что для азеотропного состава полные производные для изотермических или изобарических условий численно равны частным

производным при изотермо-изобарических условиях. Так, например,

$$\left(\frac{d\ln f_1^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{\text{аз}} = \left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}} + \left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial P}\right)_{T,x_1^{(1)}}^{\text{аз}} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{\text{аз}} = \left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}},$$

поскольку производная $(dP/dx_1^{(1)})_T^{\text{аз}}$ равна нулю. Поэтому для азеотропного состава путем дифференцирования выражения (2) по молярной доле $x_1^{(1)}$ при изотермических или изобарических условиях возможно получить следующее выражение:

$$\frac{1}{x_1} + \left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{T,P}^{\text{аз}} = \frac{1}{x_1}\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{T,P}^{\text{аз}}$$

или

$$\left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{T,P}^{\text{аз}} = \frac{1}{x_1}\left[\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{T,P}^{\text{аз}} - 1\right], \tag{3}$$

где $x_1 = x_1^{(1)} = x_1^{(2)}$.

На основании (3) уравнение (1) приводится к виду:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}} = \frac{x_1 x_2}{1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{T,P}^{\text{аз}}} \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \tag{4}$$

где x_1 и x_2 — молярные доли первого и второго компонентов в азеотропе. Поскольку для азеотропа выполняется условие

$$\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}} = \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{\text{аз}} = \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_P^{\text{аз}}, \tag{5}$$

то значение производной, входящей в уравнение (4), может быть легко рассчитано, если известны данные по равновесию в двойной системе раствор—пар для изобарических или изотермических условий. Значение указанной производной определяется наклоном касательной к кривой $x_1^{(2)} = f(x_1^{(1)})$ в точке азеотропа.

Нетрудно показать также [7], что производная

$$\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}}$$

будет по своей величине меньше единицы в случае азеотропа с минимумом температуры кипения и больше единицы в случае азеотропа с маскимумом температуры кипения. Следовательно, знак разности в знаменателе уравнения (4) определяется типом азеотропа:

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}}\right] > 0 \text{ при мин } T \text{ (макс } P\text{)},$$
$$\left[1 - \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{P,T}^{\text{аз}}\right] < 0 \text{ при макс } T \text{ (мин } P\text{)}. \tag{6}$$

Знак же производной $(dx_1/dT)_{\text{аз}}$ для азеотропа данного типа будет определяться знаком разности $L_1 - L_2$. Абсолютное значение производной $(\partial x_1^{(2)}/\partial x_1^{(1)})_{P,T}^{\text{аз}}$ зависит от степени различия между составами раствора и пара данной бинарной системы; иначе говоря, от формы «рыбки».

Очевидно, что производная будет близка к единице [и, следовательно, будет мал знаменатель в правой части уравнения (4)] при небольшой разнице между составами раствора и пара двойной системы. В уравнение (4)

входят величины, имеющие простой физический смысл. Численные значения этих величин возможно оценить для каждой конкретной системы. На основании (4) можно указать факторы, которые определяют величину $(dx_1/dT)_{аз}$ — скорость смещения состава азеотропа при изменении температуры.

Из (4) следует, что скорость смещения состава азеотропа при изменении температуры будет тем больше, чем:

1) больше по абсолютной величине разность парциальных молярных теплот испарения компонентов;

2) меньше разница в составах раствора и пара в данной системе (имеется в виду общий характер равновесия раствор — пар в двойной системе);

3) ближе состав азеотропной смеси к эквимолярному, так как произведение x_1x_2 имеет наибольшее значение (0,25) при $x_1 = x_2 = 0{,}5$ и уменьшается при удалении состава азеотропа от эквимолярного *.

Уравнение (4) может быть использовано и для количественного расчета значения производной $(dx_1/dT)_{аз}$, если известны данные о равновесии двойной системы раствор — пар (безразлично, при изобарических или изотермических условиях) и данные о теплотах испарения.

Дифференциальный вид уравнения не исключает возможности использования его для расчетов, так как, судя по имеющимся к настоящему времени экспериментальным данным, зависимость состава бинарных азеотропов от температуры линейна или очень близка к таковой. Другое затруднение в использовании уравнения для расчетов состоит в том, что L_1 и L_2 являются парциальными молярными теплотами испарения, а их значения известны для ограниченного числа двойных систем. Однако использование теплот испарения чистых компонентов вместо парциальных теплот не приведет к большой ошибке и вполне допустимо для ориентировочного расчета **, особенно при значительной разнице в теплотах испарения чистых компонентов.

Очевидно, что из уравнения (4) легко получить уравнение, определяющее влияние давления на состав азеотропа. Для этого надо только в (4) заменить dT на dP при помощи уравнения Клапейрона — Клаузиуса, справедливого для азеотропов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определены составы азеотропов при различных значениях температуры и давления (в интервале давлений от 100 до 760 *мм* рт. ст.) в следующих двойных системах: бензол — циклогексан, бензол — изопропиловый спирт, бензол — н-пропиловый спирт, бензол — изобутиловый спирт, циклогексан — этиловый спирт, циклогексан, изопропиловый спирт, циклогексан — н-пропиловый спирт, циклогексан — этилацетат.

Реактивы подвергались тщательной очистке, проверявшейся измерением нескольких из числа наиболее характерных физико-химических констант. Препараты, использованные для работы, имели следующие константы: бензол — т. кип. 80,09°C; т. пл. 5,52°C; n_D^{20} 1,5011; циклогексан — т. кип. 80,74° C; т. пл. 6,48°C; n_D^{20} 1,4263; изопропиловый спирт — т. кип. 82,28° C; d_4^{20} 0,7852; n_D^{20} 1,3773; н-пропиловый спирт—т. кип. 97,15°C; d_4^{20} 0,8035; n_D^{20} 1,3863; этилацетат — т. кип. 77,20°C; n_D^{20} 1,3724; этиловый спирт — т. кип. 78,32°C; n_D^{20} 1,3614; изобутиловый спирт — n_D^{20} 1,3959.

Для анализа двойных смесей использовалась рефрактометрическая методика. Измерения n_D^{20} проводились с точностью до $\pm 0{,}0001$ значения показателя преломления. Это обеспечивало точность анализа исследованных двойных смесей от $\pm$ 0,1 до $\pm$0,25%

* Первое обстоятельство общеизвестно. Второе близко к замечанию В. А. Киреева [8] о том, что чем острее экстремум на кривой давления пара, тем меньше влияние температуры на его положение по составу, но не вполне совпадает с ним, так как разница в составах раствора и пара при плоском экстремуме не всегда мала.

** На возможность использования теплот испарения чистых компонентов в подобных расчетах указывал В. А. Киреев.

(в зависимости от характера влияния изменения состава на показатель преломления двойной смеси).

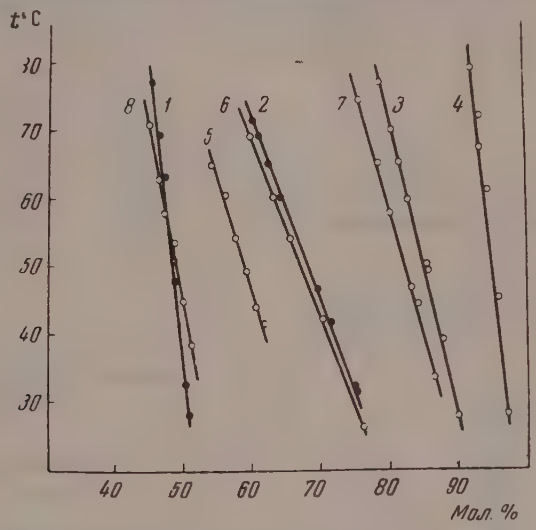
Составы азеотропов устанавливались при помощи ректификационных опытов на колонке со стеклянной насадкой эффективностью около 20 теоретических тарелок. Колонка имела головку специальной конструкции и была соединена с вакуумной установкой, включающей автоматический маностат, что обеспечивало возможность проводить ректификацию при любом значении давления в интервале от 100 до 760 *мм* рт. ст.

Точность определения состава азеотропа при нормальном давлении определяется практически точностью анализа. При пониженных давлениях точность несколько меньше. Можно считать, что температуры кипения азеотропов определены с точностью ±0,1—0,15°C, а значения давления пара — с точностью ± — 1,5 *мм* рт. ст.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1—8.

Данные табл. 1—8 графически представлены на рисунке (на абсциссе— мол. % компонента 1).

Как видно из рисунка, для всех исследованных систем зависимость состава азеотропа от температуры в исследованном интервале температур является линейной. Для всех систем, кроме системы бензол — н-пропиловый спирт, данные для составов азеотропных смесей при нормальном



Зависимость состава бинарных азеотропов от температуры. *1* — циклогексан — бензол; *2* — бензол — изопропиловый спирт; *3* — бензол — н-пропиловый спирт; *4* — бензол — изобутиловый спирт; *5* — циклогексан — этиловый спирт; *6* —циклогексан — изопропиловый спирт; *7* — циклогексан — н-пропиловый спирт; *8* — циклогексан — этилацетат

давлении (760 *мм* рт. ст.) отличаются от приведенных в справочнике Хорсли [8] на 1—4 мол. %. Полученные экспериментальные данные могут быть легко истолкованы при помощи уравнения (4). Так, например, в ряду систем C_6H_6—изо-C_3H_7OH, C_6H_6—н-C_3H_7OH, C_6H_6—изо-C_4H_9OH величина разности теплот испарения заметно возрастает (как для теплот испарений чистых компонентов, так и для парциальных молярных теплот испарения при азеотропном составе), но скорость смещения состава азеотропа при изменении температуры, наоборот, наибольшая для системы C_6H_6 — изо-C_3H_7OH и наименьшая для системы C_6H_6 — изо-C_4H_9OH. Такое положение объясняется в первую очередь резким различием в значениях произведения x_1x_2 для рассматриваемых систем. При 50°C указанное произведение имеет значение 0,22

Таблица 1

Азеотроп бензол—циклогексан *

t, °C	P, мм рт. ст.	Мол. % циклогексана в азеотропе
77,56	760	46,2
69,8	602	46,9
63,7	495	47,4
50,4	307	48,8
48,3	287	48,9
33,1	155	50,2
28,4	128	50,6

* В системе бензол — циклогексан для двух температур состав азеотропа может быть определен из приведенных в работе Скетчарда и сотрудников [9] данных по равновесию раствор — пар для этой системы. Данные Скетчарда согласуются с нашими.

Таблица 2

Азеотроп бензол — изопропиловый спирт

t, °C	P, мм рт. ст.	Мол. % бензола в азеотропе
71,74	760	60,2
69,3	695	61,0
65,3	607	62,6
60,4	509	64,3
46,6	296	69,4
41,8	243	71,3
32,2	157	74,8
31,8	155	74,9

Таблица 3

Азеотроп бензол — н-пропиловый спирт

t°, C	P, мм рт. ст.	Мол. % бензола в азеотропе
77,10	760	78,8
70,1	610	80,4
65,4	516	81,4
59,9	423	82,9
50,2	293	85,3
49,8	289	85,4
39,4	189	87,7
28,0	123	89,9

Таблица 4

Азеотроп бензол — изобутиловый спирт

t, °C	P, мм рт. ст.	Мол. % бензола в азеотропе
79,3	760	92,2
72,0	613	93,1
67,4	525	93,4
60,7	413	94,2
45,0	240	95,7
28,4	111	97,2

Таблица 5

Азеотроп циклогексан — этиловый спирт

t, °C	P, мм рт. ст,	Мол. % циклогексана в азеотропе
64,8	767	54,6
60,8	643	56,4
54,3	507	57,7
49,3	420	59,3
44,3	340	60,5
41,2	296	61,6

Таблица 6

Азеотроп циклогексан — изопропиловый спирт

t, °C	P, мм рт. ст.	Мол. % циклогексана в азеотропе
69,40	760	60,4
60,2	549	63,4
54,1	434	65,8
42,5	270	70,2
26,3	129	76,2

Таблица 7

Азеотроп циклогексан — н-пропиловый спирт

t, °C	P, мм рт. ст.	Мол. % циклогексана в азеотропе
74,69	760	75,9
65,4	560	78,4
58,0	429	80,2
46,8	277	83,2
44,3	250	84,2
33,8	161	86,7

для азеотропа C_6H_6 — изо-C_3H_7OH, 0,13 — для азеотропа C_6H_6 — н-C_3H_7OH и 0,05 — для азеотропа C_6H_6 — изо-C_4H_9OH.

В системе $C_6H_6 — C_6H_{12}$ теплоты испарения компонентов близки между собой. Поэтому при повышении температуры раствора постоянного состава состав пара изменяется очень мало. Так, при повышении температуры на 30°C состав пара изменяется лишь на десятые доли процента [9]. Состав же азеотропа при повышении температуры, как видно из рисунка, изменяется значительно быстрее, что объясняется малой разницей в составах раствора и пара и близостью состава азеотропа к эквимолярному.

Для систем бензол — циклогексан, бензол — изопропиловый спирт и циклогексан — изопропиловый спирт имеются данные [10], необходимые для расчета по уравнению (4). Экспериментальные данные и вычисленные при помощи уравнения (4) приведены в табл. 9.

Таблица 8

Азеотроп циклогексан — этилацетат

t,° C	P, *мм* рт. ст.	Мол. % циклогексана в азеотропе
71,1	756	45,7
63,0	581	46,9
58,2	488	47,7
53,6	415	48,7
45,1	301	50,0
38,7	233	51,1

В табл. 9 в столбце I приведены данные расчета с использованием значений парциальных молярных теплот испарения *, а в столбце II — теплот испарения чистых компонентов.

Видно, что совпадение результатов расчета и опыта вполне удовлетворительное. Уравнение (4) является термодинамическим, и поэтому точность расчета по нему определяется практически только точностью исходных данных**. Имеющееся небольшое расхождение между данными опыта и расчета является естественным, если учесть приближенность метода определения парциальных теплот испарения и возможность некоторой ошибки при графическом определении значения производной $\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)_T^{аз}$.

Таблица 9

Азеотропы	t, °C	$(dx/dT)_{аз}\cdot 100$, *моль/град* По расчету I	По расчету II	Из опыта
Бензол — циклогексан	70	0,08	0,08	0,09
		0,08	0,08	0,09
Бензол — изопропиловый спирт	70	0,37	0,39	0,365
	55	0,38	0,40	0,365
	40	0,35	0,39	0,365
Циклогексан — изопропиловый спирт	70	0,33	0,35	0,37
	55	0,35	0,36	0,37
	40	0,36	0,38	0,37

В экспериментальной работе принимала участие Л. С. Кудрявцева.

ВЫВОДЫ

1. Известное ранее термодинамическое уравнение, связывающее изменения температуры, давления и состава двойных азеотропов, приведено к виду более простому и пригодному для практического использования.

---

* Парциальные молярные теплоты испарения рассчитывались на основании данных о зависимости от температуры парциальных давлений для раствора постоянного состава [10].

** Как указывалось, уравнение выведено из общих термодинамических положений, что можно пренебречь объемным фактором и что к пару приложимы законы идеальных газов [7]. Эти допущения практически не влияют на результаты расчета.

Полученное уравнение позволяет выявить факторы, определяющие степень влияния изменения температуры на состав азеотропа. При наличии для двойной системы данных о равновесии между раствором и паром и о теплотах испарения оно может быть использовано для расчета скорости смещения состава азеотропа при изменении температуры.

2. Экспериментально исследовано смещение состава азеотропа при изменении температуры и давления для систем бензол — циклогексан, бензол — изопропиловый спирт, бензол — н-пропиловый спирт, бензол — изобутиловый спирт, циклогексан — этиловый спирт, циклогексан — изопропиловый спирт, циклогексан — н-пропиловый спирт и циклогексан — этилацетат.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 13.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Вревский, О составе и упругости пара растворов, 1911.
2. М. С. Вревский, Работы по теории растворов, М.— Л., 1953.
3. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 15, 481, 1941.
4. H. C. Carlson a. A. P. Colburn, Ind. Eng. Chem., **34**, 581, 1942.
5. E. A. Coulson a. E. F. G. Herington, Journ. Chem. Soc., **69**, 597, 1947.
6. O. Redlich a. P. W. Shutz, Journ. Amer. Chem. Soc., **66**, 1007, 1944.
7. А. В. Сторонкин, Вестн. Ленингр. ун-та, № 8, 187, 1953.
8. G. Scatchard Wood a. Mochel, Journ. Phys. Chem. **43**, 119, 1939.
9. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, Москва, 1951. Вступительная статья В. А. Киреева.
10. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. Журн. физ. химии, **30**, 1297, 1956.

ON THE RELATION BETWEEN CHANGES IN TEMPERATURE, PRESSURE AND THE COMPOSITION OF BINARY AZEOTROPES

A. V. Storonkin and *A. G. Morachevskiĭ (Leningrad)*

Summary

The previously known thermodynamic equation connecting the changes in temperature, pressure and composition of binary azeotropic mixtures has been reduced to a simpler form, more convenient for practical use. Based on the derived equation the factors have been indicated determining the influence of the temperature on the azeotrope composition. The results are presented of an experimental investigation of the shift in azeotrope composition under changes in temperature and in pressure (over the range 100—760 mm Hg) for the systems benzene—cyclohexane, benzene—isopropyl alcohol, benzene—n-propylalcohol, benzene—isobutyl alcohol, cyclohexane—ethyl alcohol, cyclohexane — isopropyl alcohol, cyclohexane — n - propyl alcohol and cyclohexane — ethyl acetate. The experimental results have been discussed in the light of the derived equation.

О ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ «ПЕРЕСЫЩЕННЫХ» ЦИНКАТНЫХ РАСТВОРОВ

В. Н. Флёров

Цинкатные растворы, их старение, равновесные твердые фазы в стареющих растворах были объектом внимания ряда исследователей. Однако, несмотря на это, до сих пор нет общепринятого взгляда на их природу и механизм старения.

Часть исследователей (1,2) приписывала цинкатным растворам чисто коллоидальный характер, рассматривая старение как следствие коагуляции коллоидной фазы. В других работах [3—5] на основе электрометрических исследований с цинковым и окиснортутным электродами делается вывод о ионном состоянии цинка в таких растворах.

В ряде работ [6,7] указывается на выделение цинкатных соединений в свободном состоянии.

Обширные исследования по получению различных цинкатных соединений, детальное изучение их свойств привели почти к единому мнению о природе цинкатных растворов. Возможность существования коллоидальной фазы в таких растворах даже не дискуссировалась. Старение цинкатных растворов рассматривалось только как следствие старения равновесной твердой фазы — перехода ее в менее растворимые соединения.

Файткнехт [8] рентгенографическими и микроскопическими наблюдениями доказал существование одной аморфной и пяти кристаллических модификаций гидрата окиси цинка. Стабильными в растворах средней щелочности будут только ZnO и ε-$Zn(OH)_2$ (ромбическая форма). Остальные модификации Файткнехт получал только в значительно разбавленных растворах.

Шольдер и Гендрих [7] указывают, что стабильным осадком при 20°C в растворе $1 \div 13{,}4N$ по $NaOH_{общ}$ является ZnO. Метастабильным осадком при 20°C в растворах $NaOH$, $1 \div 8{,}6\ N$, отмечается ромбическая форма гидроокиси цинка.

За последние годы ряд исследователей, не отрицая ионного состояния цинкатных растворов, допускает, однако, возможность существования в них коллоидной фазы.

З. А. Иофе [9] предполагает, что пересыщенные цинкатные растворы, получаемые в щелочно-цинковых элементах, представляют не молекулярно-гомогенные системы, а системы коллоидного характера. В. А. Плесков и Н. Б. Миллер [10] объясняют высокое значение тока обмена между цинковой амальгамой и цинкатным раствором вида $ZnSO_4 + NaOH$ существованием коллоидных, положительно заряженных частиц.

Н. Т. Кудрявцев [11] и Билтц [12] отметили при ультрамикроскопических наблюдениях присутствие в цинкатных растворах коллоидных частиц, заряженных положительно.

Значительный интерес представляет влияние на процесс старения цинкатного раствора присадок различных веществ и оценка с точки зрения этого влияния природы раствора и механизма старения. В литературе до сих пор, однако, не имелось указаний на наличие присадок, эффективно влияющих на старение этих растворов.

Целью настоящей работы и было поставлено исследование кинетики старения «пересыщенных» цинкатных растворов в зависимости от ряда факторов: присутствия присадок, вида и концентрации щелочи, температуры и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

«Пересыщенные» цинкатные растворы готовились разрядом медноокисных элементов лабораторного типа (с медноокисными электродами на выгорающем связующем). Элементы разряжались до достижения электролитом максимального содержания цинка. Присадки вводились в щелочь до разряда элементов. Все использованные вещества были марок «х.ч.» и «ч.д.а.».

Старение растворов проводилось в пробирках из щелочестойкого стекла в термостатах с регулировкой температуры ± 0,1°С; 0°С поддерживался при помощи тающего льда. Концентрация щелочи и цинка определялась объемным анализом — титрованием 1,0 *N* раствором HCl с двумя индикаторами: с фенолфталеином на содержание общей щелочи и с метилоранжем на содержание цинка (с поправкой на соду, присутствующую в растворе).

Наиболее сильное влияние на скорость старения оказывает температура. Повышение температуры резко ускоряет процесс старения (рис. 1, таблица). При низких температурах скорость старения настолько замед-

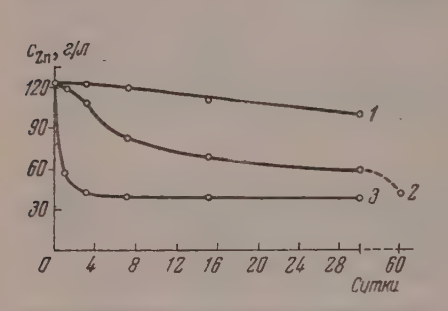


Рис. 1. Кинетика старения цинкатных растворов (5*N* $NaOH_{общ}$) при разных температурах: *1* — при 0°С; *2* — при 20° С; *3* — при 40° С

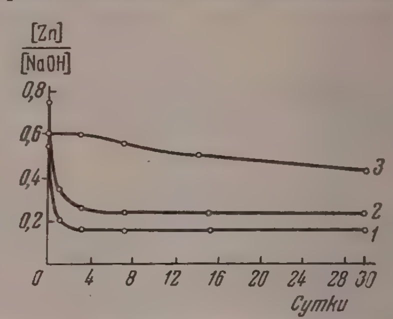


Рис. 2. Влияние щелочности цинкатного раствора на кинетику его старения (при 20° С). *1* — 2,5 *N* $NaOH_{общ}$; *2*—5,0*N*; *3*—8,5 *N*

лена, что раствор не достигает своего равновесного состояния после нескольких месяцев старения. С повышением щелочности раствора отмечается замедление процесса старения (рис. 2, таблица).

Цинкатные растворы, приготовленные на основе разных видов щелочи (KOH, NaOH, LiOH), обладают и различной кинетикой старения. В наиболее сильной степени подвергаются старению калийцинкатные растворы, в меньшей степени — натрийцинкатные и в еще меньшей — литийцинкатные растворы (рис. 3).

Влияние на старение цинкатных растворов присадок кремнекислых и литиевых соединений, концентрации щелочи и температуры

KOH	Наличие присадки	T, °C	Время старения в сутках						
			0	1	3	7	15	30	60
			Концентрация цинка в г/л						
4,3 *N*	Без присадки	20	79,5	74,8	55,9	47,2	45,2	31,6	26,6
	5 г/л $LiOH \cdot H_2O$	20	96,0	84,0	63,9	54,9	53,6	50,9	48,3
	5 г/л ж. ст.	20	91,9	84,2	73,5	63,8	60,7	53,5	52,5
7,0 *N*	Без присадки	0	159,5	159,5	158	156,5	155	—	—
	10 г/л $LiOH \cdot H_2O$	0	195,5	195,5	194	188,5	179	—	—
	20 г/л ж. ст.	0	214	214	204,5	201	186,5	—	—
	Без присадки	20	159 5	156	138	119	101	88,2	73,7
	10 г/л $LiOH \cdot H_2O$	20	195,5	193	171	157	142,5	137	131
	20 г/л ж. ст.	20	214	206	188,5	171	155,5	144,5	142,5
	Без присадки	40	159,5	107	79,7	67,3	63,0	61,2	—
	10 г/л $LiOH \cdot H_2O$	40	195,5	147,5	127	111,5	101	90,4	—
	20 г/л ж. ст.	40	214	196	177	168	156	151,5	—
9,5 *N*	Без присадки	20	211	207	181,5	151	121	103,5	94,8
	10 г/л $LiOH \cdot H_2O$	20	252	250	246	239	232	223	217
	20 г/л ж. ст.	20	273	273	270	268,5	267	262	249

Примечание: ж. ст. — жидкое стекло натриевое, с силикатным модулем 3,2 и плотностью 1,55 ($SiO_2 \sim 35\%$).

Наибольший практический и теоретический интерес представляет влияние присадок на старение растворов.

Среди ряда проверенных присадок наиболее сильное влияние оказывают кремнекислые соединения, а также соединения лития. В присутствии этих соединений получаются растворы с более высоким содержанием цинка; старение растворов резко замедлено; равновесная концентрация цинка имеет более высокое значение.

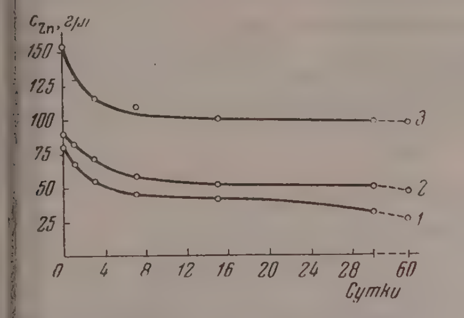


Рис. 3. Кинетика старения цинкатных растворов, приготовленных из различных видов щелочи. Температура 20° С. Общая щелочность — 4,3 N; *1* — калийцинкатный раствор; *2* — натрийцинкатный раствор; *3* — литийцинкатный раствор

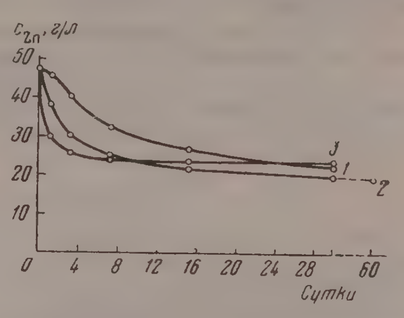


Рис. 4. Кинетика старения цинкатных растворов с присадкой SiO_3'' при разных температурах. 2,5 N $NaOH_{общ}$; присадка —0,7 *г/л* SiO_2 (в виде жидкого стекла): *1* — при 0° С; *2* — при 20° С; *3* — при 40° С

Действие присадки проявляется в цинкатных растворах разной щелочности и при различных температурах (см. таблицу).

Наиболее сильное влияние присадки отмечается, однако, при повышенных температурах. С повышением температуры растворы с присадкой первое время подвергаются, так же как и растворы без присадки, более быстрому старению.

В дальнейшем, однако, старение резко замедляется и в равновесном состоянии в растворах, старевших при повышенной температуре, отмечается более высокая концентрация цинка (рис. 4, таблица).

Присадки начинают оказывать действенное влияние на старение уже при сравнительно малой их величине. Увеличение присадки вызывает и более сильное замедление старения (рис. 5). Существует, однако, некоторый оптимум присадки, превышение которого дает только малый эффект. Величина оптимума меняется с изменением температуры: чем выше температура, тем большая величина присадки требуется для наиболее эффективного воздействия на старение. Для раствора 7N $KOH_{общ}$ таким оптимумом для температуры до 40°С будет присадка 5÷7 *г/л* SiO_2, для 5N $NaOH_{общ}$ — 1,0÷1,5 *г/л* SiO_2. Действенность присадки $LiOH \cdot H_2O$ в растворе 7N $KOH_{общ}$ мало меняется при изменении ее в пределах 3÷10 *г/л*.

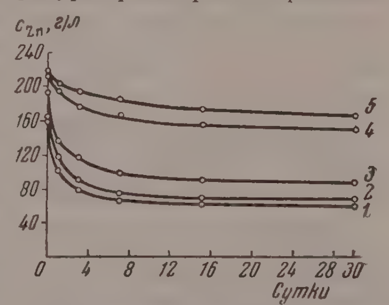


Рис. 5. Влияние величины присадки SiO_3'' на кинетику старения цинкатных растворов. $KOH_{общ}$—7 N, температура 40° С. *1* — без присадки; *2*—0,35 *г/л*; *3* — 1,75 *г/л*; *4*—7,0 *г/л*; *5*—14 *г/л* SiO_2 (в виде жидкого стекла)

При оптимуме присадки и средних концентрациях щелочи (2,5÷5N $NaOH_{общ}$ или 4÷7N KOH) отмечается изменение вида выпадающего равновесного осадка. Из таких растворов в присутствии кремнекислых соедине-

ний выпадает только ромбическая форма гидроокиси цинка (до температуры 40°С), тогда как в растворах без присадки при комнатной и более высокой температуре стабильным осадком является ZnO. При величине присадки меньше оптимальной из раствора выпадает смесь ромбической $Zn(OH)_2$ и ZnO. Присадка $LiOH$ действует менее сильно в этом отношении и при 40°С в растворах $7N$ $KOH_{общ}$, $5N$ $NaOH_{общ}$ с присадкой наблюдается выпадение смеси ZnO и $Zn(OH)_2$, хотя при 20°С образуется еще ромбическая $Zn(OH)_2$.

Кремнекислые соединения оказывают одинаково эффективное воздействие на старение, будучи введенными в форме различных соединений (в виде жидкого стекла, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, аморфной кремнекислоты). Анализ равновесных осадков в стареющих растворах показывает наличие в них только следов SiO_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Говоря о процессе старения цинкатных растворов, следует указать, что было бы ошибочным рассматривать его только как следствие видоизменений равновесной твердой фазы. Против этого свидетельствует отмеченное как нами, так и некоторыми другими исследователями [7] изменение концентрации цинка в растворе во времени при отсутствии превращений равновесной твердой фазы.

Старение же самого раствора показывает, что он имеет (по крайней мере, в какой-то своей части) коллоидальный характер. Принять цинкатные растворы за пересыщенные нельзя; эти растворы являются вполне устойчивыми — никаким внесением затравок или механическим воздействием не удается быстро привести их в равновесное состояние.

С другой стороны, растворенный цинк обладает рядом свойств, свидетельствующих об ионном состоянии цинкатного раствора. При чисто коллоидной природе цинкатных растворов невозможно было бы объяснить наблюдающееся сравнительное постоянство величины максимальной концентрации цинка в электролите щелочно-цинковых элементов. Против этого говорит и закономерное изменение потенциала цинкового электрода в цинкатном растворе при изменении количества растворенного цинка [3]. Выделение в свободном состоянии цинкатных соединений [6, 7] также подтверждает возможность нахождения цинка в ионном состоянии.

Все изложенное выше позволяет предполагать, что цинкатные растворы могут носить двойственный характер: находиться одновременно в форме как истинного, так и коллоидного растворов.

Коллоидная фаза в цинкатных растворах может образовываться, в частности, путем пептизации гидроокиси цинка, первоначально выпавшей при взаимодействии раствора соли цинка и раствора щелочи. Этим, очевидно, и объясняются коллоидальные свойства таких растворов, отмеченные в работах Ганча [1], Герца [2], а также в работе В. А. Плескова и Н. Б. Миллера [10].

Коллоидная фаза может появиться и при разряде цинкового анода в щелочном растворе. Разряд его можно представить протекающим по следующим стадиям:

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{\cdot\cdot};$$

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightarrow Zn\,(OH)_2;$$

$$Zn\,(OH)_2 + 2OH' \rightarrow Zn(OH)_4''.$$

При усиленном режиме разряда, пониженной температуре или высоком относительном содержании цинка в растворе последняя стадия является наиболее замедленной. На поверхности цинкового анода сплошной пленкой или отдельными участками может скапливаться непрореагировавшая гидроокись цинка, по Губеру [13] в виде γ-формы.

Вследствие сил поверхностного натяжения гидроокись собирается в отдельные сфероиды, отрывающиеся от поверхности электрода. Подобный механизм образования коллоидных частиц наблюдал ультрамикроскопически Г. С. Воздвиженский [14] для свинцового анода в щелочи.

Коллоидальная часть свежеприготовленного цинкатного раствора является метастабильной; из раствора она постепенно удаляется двумя путями: а) взаимодействием коллоидных частиц с растворителем (щелочью) с рассеянием их до ионного состояния и б) выпадением из раствора твердой фазы при агрегации отдельных коллоидных частиц.

В «пересыщенных» цинкатных растворах, при недостатке свободных ионов OH', должен преобладать второй процесс.

Сильное влияние на кинетику старения температуры и концентрации щелочи (рис. 1, 2) свидетельствует прежде всего о том, что устойчивость коллоидных мицелл определяется в данном случае преимущественно их гидратной оболочкой.

Воздействие кремнекислых и литиевых соединений на старение также, нам кажется, следует рассматривать с точки зрения мощности гидратной оболочки вокруг мицелл.

На взаимодействие кремнекислых соединений с некоторыми гидроокисями металлов, в частности железа, свинца и цинка, имеется указание в ряде работ [15—18]. Большинство авторов объясняет это взаимодействие как действие гидрофильного коллоида кремневой кислоты на гидрофобный коллоид гидроокиси металла.

Такое объяснение, однако, является в нашем случае недостаточным. Присадка действует в растворах с высокой щелочностью, где коллоидальная кремневая кислота не может длительно существовать. Силикат натрия $Na_2SiO_3 \cdot 9H_5O$, не дающий коллоидных растворов [19], в такой же степени замедляет старение, как и высокомодульное жидкое стекло.

По нашему мнению, защита мицелл ZnO (или гидроокиси) происходит вследствие хемосорбции ионов SiO_3'' во внутреннем слое мицеллы. Ионы SiO_3'' обладая мощной гидратной оболочкой, при внедрении в мицеллу ZnO (или гидроокиси) усиливают гидратный слой и вокруг мицеллы, что придает ей бóльшую устойчивость.

Адсорбция ионов SiO_3'', обладающих большим сродством к воде, придает тем самым это свойство и самой мицелле. Вследствие этого адсорбирующиеся на поверхности частицы гидроокиси цинка ионы SiO_3'' должны предотвращать (или, по крайней мере, сильно затруднять) отщепление молекулы воды от гидроокиси и переход ее менее устойчивую коллоидную частицу ZnO.

Аналогичен, очевидно, механизм воздействия и присадки иона лития.

Катионы щелочных металлов располагаются в порядке возрастания энергии гидратации следующим образом: Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, Li^+ [20]. Замена ионов Na^+ и K^+ во внутреннем слое коллоидной частицы ZnO (или гидроокиси) на ионы Li^+, обладающие более мощной гидратной оболочкой, должна привести к повышению устойчивости мицелл и, следовательно, к замедлению старения раствора.

Действенность уже относительно небольших количеств иона Li^+ свидетельствует о большем его сродстве к мицеллам цинкатного раствора по сравнению с ионами Na^+ и K^+ и о способности его вследствие этого замещать в оболочке мицеллы указанные ионы.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика старения «пересыщенных» цинкатных растворов в зависимости от температуры, щелочности и наличия ряда присадок.

2. Показано, что старение резко замедляется при наличии присадок кремнекислых и литиевых соединений, особенно при повышенных температурах.

3. Высказано предположение, что «пересыщенные» цинкатные растворы содержат цинк в форме как коллоидного, так и истинного растворов.

4. Действие присадок кремнекислых и литиевых соединений объясняется внедрением ионов SiO_3'' или Li^+ в оболочку мицелл окиси (или гидроокиси) цинка, что придает им большую устойчивость вследствие увеличения мощности гидратного слоя вокруг мицеллы.

Политехнический институт
им. А. А. Жданова
г. Горький

Поступила
13.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hantzsch, Zs. f. anorg. Chem., 30, 289, 338, 1902.
2. W. Herz, Zs. anogr. Chem., 31, 454, 1902.
3. F. Kunschert, Zs. anorg. Chem., 41, 343, 1904.
4. R. Fricke u. Th. Ahrndts, Zs. anorg. Chem., 134, 344, 1924.
5. А. И. Никурашин, Б. П. Никольский, Уч. зап. ЛГУ им. А. А. Жданова, сер. хим. наук, вып. 8, 33, 1949.
6. R. Fricke u. H. Humme, Zs. anorg. u. allg. Chem., 172, 242, 1928.
7. R. Scholder u. G. Hendrich, Zs. anorg. u. allg. Chem., 241, 76, 1939.
8. W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, № 13, 314, 1930.
9. З. А. Иофа, С. Я. Мирлина, Н. М. Моисеева, Журн. прикл. химии, 22, 983, 1949.
10. В. А. Плесков и Н. Б. Миллер, Труды Совещания по электрохимии (19—25 декабря 1950 г.), Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 165.
11. Н. Т. Кудрявцев, Труды Совещания по электрохимии (19—25 декабря 1950 г.), Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 258.
12. W. Biltz, Ber., 37, 1095, 1904.
13. K. Huber, Helv. Chim. Acta, 26, 1037, 1943.
14. Г. С. Воздвиженский, Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949.
15. W. Stericker, Ind. Eng. Chem., 37, 720, 1945.
16. H. A. Reimers, Пат. США № 1966, 733, 1932.
17. A. W. Thomas a. L. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2532, 1923.
18. J. F. Hazel, W. M. McNabb a. P. Machemer, Journ. Electroch. Soc. 99, 301, 1952.
19. П. Н. Григорьев, Растворимое стекло, Гизлегпром, М.— Л., 1938.
20. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.

ON THE AGING PROCESS OF "SUPERSATURATED" ZINCATE SOLUTIONS

V. N. Flerov (Gorky)

Summary

A considerable effect on the aging rate of "supersaturated" zincate solutions is exerted by the temperature, by the alkalinity of the solution, by the type of the alkali and by the presence of certain addition agents. The aging rate is lowered with decrease in temperature and with increase in alkalinity. Aging is considerably retarded by the addition of silicon and lithium compounds. In their presence one can obtain solutions with higher concentrations of zinc, the equilibrium content of the latter being raised considerably. The character of the deposit precipitating is changed.

On the basis of a survey of the literature and of the experimental data, it is suggested that in "supersaturated" zincate solutions the zinc is present both in the ionic and colloidal forms. It is the presence of the colloidal phase that is the cause of the aging of the zincate solutions.

The retardation of the aging rate in the presence of the addition agents is explained by the incorporation of SiO_3'' and Li^+ ions, possessing high energies of hydration, into the film of the zinc oxide (or hydroxide) micelle. This lends greater stability to the micelles, due to the strengthening of the hydrate layer about them.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ КАТОДА ПО ЕГО ПОВЕРХНОСТИ В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ С ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Н. Д. Томашов и О. Г. Дерягина

Для случая, когда скорость коррозионного процесса определяется скоростью диффузии деполяризатора, Н. Д. Томашовым было показано, что сила локального тока микропар находится в параболической зависимости от площади катода (пропорциональна его периметру)

Такой характер зависимости силы тока от площади катода объясняется неодинаковой эффективностью работы периферии и середины катода. Проведенные опыты по измерению силы тока между анодом и различными участками катода макромодели с пространственно разделенными электродами показали значительное уменьшение плотности тока на поверхности катода по мере удаления от его края [1, 2].

Для дальнейшего изучения кинетики катодного процесса в краевой зоне представляло несомненный интерес изучить также поляризационные характеристики отдельных зон катода, различно удаленных от края последнего. Исследование этого вопроса даст новые возможности для развития теории электрохимической коррозии, например, потому, что основное отличие в работе макро- и микрокатода заключается в большем значении эффекта краевой зоны на работу микрокатода и малое влияние этого эффекта на работу макрокатода

Для настоящего исследования были изготовлены модели медь — цинк с электродами, расположенными в одной плоскости и изолированными друг от друга слоем полистирола (ширина изоляционной полосы полистирола менялась от 0,3 до 3 *мм*). Край медного катода состоял из узких полос меди (70—200 μ), также разделенных тонким слоем полистирола толщиной от 30 до 60 μ.

Вид модели и схема измерения показаны на рис. 1. Модель поляризовалась от внешнего источника тока: цинк—анодно, а медь — катодно, причем сила тока регистрировалась как в общей цепи , так и отдельно в цепи каждого участка катода (*1*, *2*, *3*, *4* на рис. 1). Сопротивления микроамперметров, регистрирующих ток в цепи отдельных зон катода, были одинаковы и равнялись 95 Ω. Потенциал электрода измерялся при помощи капилляра *7*, укрепленного в микроманипуляционной колонке, позволяющей быстро перемещать капилляр по поверхности и определять значение потенциала в определенной зоне катода [3]. Сопротивление капилляра, наполненного электролитом, очень велико: при диаметре 20—25 μ в наших условиях составляло $2 \div 5 \cdot 10^7 \Omega$. Измерения потенциала вследствие этого проводились при помощи катодного вольтметра. Поляризация катода для случая коррозии с кислородной деполяризацией в целях большей стабильности значения pH исследовалась в растворе 0,02 *N* HCl. Помимо этого проводились исследования в этом же растворе с добавками перекиси водорода в количестве 0,12 и 0,24%. Опыты проводились в открытых сосудах без перемешивания. Исследовались участки катода, находящиеся на расстоянии 10, 250, 400, 750, 1000, 1800 и 2500 μ от его края.

На рис. 2 и 3 приведены поляризационные кривые, полученные в разных точках катода в растворах 0,02 *N* HCl и 0,02 *N* HCl + 0,24% H_2O_2,

для моделей с расстоянием между цинком и медью 350 μ. На кривых, полученных в растворе 0,02 *N* HCl, наблюдается небольшой порог, соответствующий ионизации кислорода, растворенного в HCl. Плотность предельного тока у границы катода соответствует 2,8 mA/*см*² (при потенциале —700 mV): на расстоянии 400 μ от края предельный ток уменьшается в два раза, а в середине катода (1000 μ от края) равен 0,5 mA/*см*², т. е. в 5,6 раза меньше, чем у границы катода.

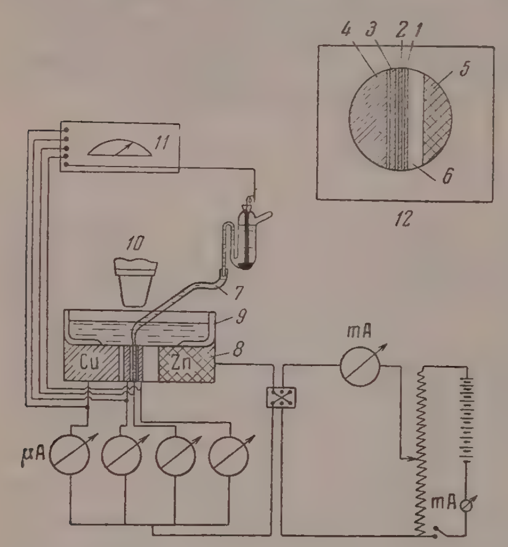


Рис. 1. Вид образца и принципиальная схема измерения поляризуемости катода на разных расстояниях от его края. *1, 2, 3, 4* — медный катод с раздробленным краем; *5* — цинковый анод; *6* — полистироловая изоляция между электродами и отдельными зонами катода; *7* — капилляр для измерения потенциала в отдельной зоне; *8* — образец (поперечный разрез модели); *9* — чашечка с электролитом; *10* — тубус микроскопа; *11* — катодный вольтметр; *12* — вид образца сверху

В растворе 0,02 *N* HCl с добавкой перекиси водорода на поляризационных кривых наблюдаются две задержки потенциала, соответствующие протеканию двух различных катодных процессов; при + 260 mV восстановление перекиси водорода:

$$H_2O_2 + 2\ominus + 2H^+ \rightarrow 2H_2O,$$

и при —100 mV ионизация кислорода:

$$O_2 + 4\ominus + 4H^+ \rightarrow 2H_2O.$$

Предельный ток вследствие присутствия большого количества деполяризатора значительно выше, чем в предыдущем случае. Так же как и в растворе соляной кислоты без перекиси водорода, по мере удаления от края катода наблюдается уменьшение эффективности катода, и в центре катода (1000 μ) предельный ток в 5,5 раза меньше, чем у края.

Если увеличивать расстояние между катодом и анодом в модели, то увеличивается как абсолютная величина предельного тока, так и эффективность работы края катода по сравнению с его серединой. На рис. 4 приведены поляризационные кривые (в растворе 0,02 *N* HCl + 0,24% H_2O_2), полученные на модели, где цинк и медь были разделены друг от друга полистиролом толщиной в 3 *мм*. Плотность тока края катода в этом случае возрастает почти в три раза по сравнению со значениями, полученными в том же растворе для модели с расстоянием между электродами 350 μ. Плотность тока в середине катода сильно уменьшается. Поляризационная кривая центра катода идет очень круто (рис. 4, кривая *4*), однако, если эту кривую перечертить в большем масштабе, легко обнаружить, что и в этом случае наблюдаются две ступени, соответствующие двум вышеупомянутым катодным реакциям.

На рис. 5 показано распределение плотности тока по поверхности катода в растворе 0,02 *N* HCl + 0,24% H_2O_2 при потенциале —700 mV для моделей с расстоянием катод—анод 3, 1 *мм* и 350 μ. В таблице рассчитано отношение плотностей тока на участках катода, находящихся на разных расстояниях от края (i_x), к плотности тока, наблюдаемой у края катода ($i_к$). Сравнение плотностей тока различных участков катода при одном и том же потенциале показывает, что непосредственно около края катода и на некотором небольшом расстоянии (в наших условиях 250—300 μ)

плотность тока уменьшается незначительно — на 5—10%. На большем расстоянии от края наблюдается резкое падение плотности тока, и в середине катод работает с гораздо меньшей эффективностью.

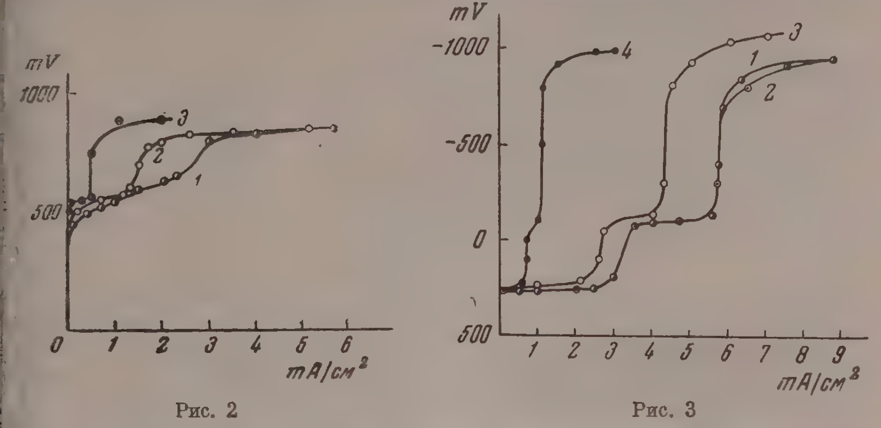


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Катодная поляризация меди на разном расстоянии от края в растворе 0,02 *N* HCl. *1* — получена на расстоянии 10 μ от края; *2* — на расстоянии 250 μ; *3*—1000 μ от края катода. Расстояние между катодом и анодом 350 μ

Рис. 3. Поляризация медного катода в растворе 0,02 *N* HCl + 0,24% H_2O_2: *1* — соответствует поляризации у края катода (10 μ); *2* — поляризация катода на расстоянии 250 μ; *3* — 600 μ; *4*—1000 μ от края катода. Расстояние между катодом и анодом 350 μ

Повышение эффективности катода от центра к периферии объясняется тем, что по мере приближения к краю катода облегчается доступ деполяризатора к поверхности. Увеличение доступа деполяризатора в приэлектрод-

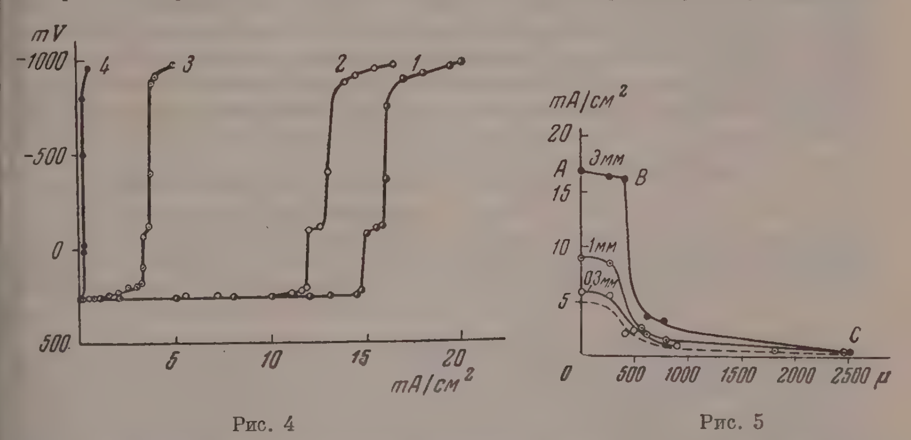


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Катодная поляризация меди на разном расстоянии от края в растворе 0,02 *N* HCl + 0,24% H_2O_2: *1*—10 μ; *2*—250 μ; *3*—650 μ; *4*—2500 μ. Расстояние между катодом и анодом — 3 *мм*

Рис. 5. Изменение эффективности работы катода от края до середины катода. Точка *C* соответствует плотности тока в середине катода. Сплошные кривые относятся к различным расстояниям между катодом и анодом. Пунктирная кривая — экстраполяция на расстояние между катодом и анодом, приближающееся к нулю

ном слое вызывает, в свою очередь, увеличение плотности тока на данном участке. Наконец, вблизи края катода концентрация деполяризатора в приэлектродном слое становится настолько велика, что контролирующим фактором будет уже не диффузия деполяризатора, а скорость протека-

ния самой катодной реакции. В последнем случае увеличение концентра ции деполяризатора будет лишь незначительно сказываться на увеличе нии плотности тока, что соответствует на кривой распределения плотност тока пологому участку AB.

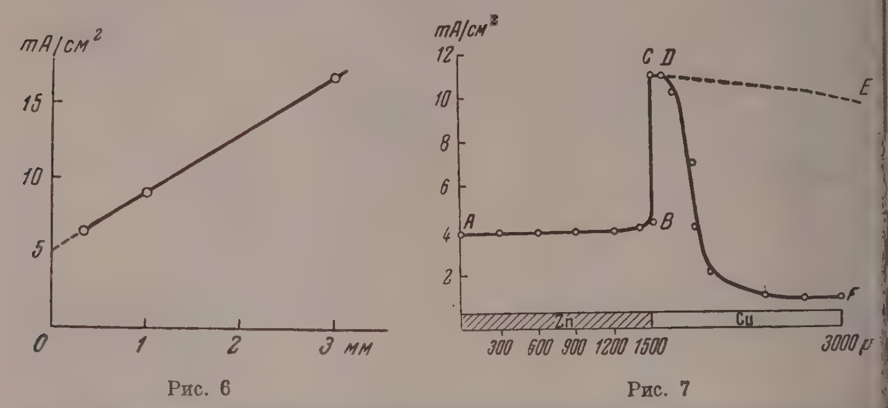


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Зависимость плотности тока у края катода от расстояния между катодом и ано дом модели

Рис. 7. Распределение плотности коррозионного тока по поверхности модели цинк – медь в растворе соляной кислоты с добавкой перекиси водорода: AB — распределени плотности тока на аноде; CDE — распределение плотности тока на катоде без учет неравномерной эффективности катода; CDF — с учетом неравномерной работы катод от центра до периферии

Результаты показывают, что для модели с плоскорасположенными электродами величина плотности тока у края катода находится в прямой зависимости от расстояния между катодом и анодом (рис. 6). Плотност тока в середине катода при уменьшении расстояния между катодом и ано дом практически не меняется, вследствие чего отношение плотности тока края к плотности тока середины катода при сближении электродом буде убывать.

Эффективность работы катода на разном расстоянии от края*

Расстояния между катодом и анодом	Расстояния от края катода в микронах										
	10	100	200	300	400	500	600	800	1000	2000	2500
3 *мм*	100	98	96	94	91	50	26	16	12	3	1,5
1 »	100	96	91	82	65	44	27	16	10	2,7	2,5
350 μ	100	94	90	86	77	56	46	25	17	—	—
Непосредственный контакт **	100	96	92	80	68	46	32	20	15	8	4

* Данные таблицы означают отношение плотности тока в данном участке катода (i_x) к плотности тока края катода ($i_к$), выраженное в процентах.
** Получено на основании экстраполяции прямой рис. 6.

Снижение плотности тока на краю катода при уменьшении расстояния катод —анод объясняется, по-видимому, следующим образом: в результате встречной диффузии продуктов катодной и анодной реакции между катодом и анодом образуются вторичные продукты коррозии, которые оседают на полистироле. При сближении электродов продукты коррозии

начинают частично покрывать катод и анод и тем больше, чем меньше расстояние между электродами. Наличие слоя продуктов коррозии на поверхности катода затрудняет диффузию деполяризатора и тем самым несколько уменьшает эффективность края катода по сравнению с моделями, имеющими большое расстояние между катодом и анодом.

В наших опытах минимальное расстояние между электродами составляло 350 μ. Если предположить, что линейная зависимость между величиной предельного тока и расстоянием катод — анод сохраняется и при дальнейшем сближении электродов, то экстраполяцией (пунктирная часть прямой рис. 6) можно получить истинное значение плотности тока у края катода (т. е. значение плотности тока при непосредственном контакте катодной и анодной зон). Распределение плотности тока по поверхности короткозамкнутой модели будет примерно соответствовать пунктирной кривой на рис. 5.

Величина зоны катода, где лимитирующим фактором будет скорость катодной реакции (*AB* на рис. 5), зависит от ряда причин, и в первую очередь от концентрации деполяризатора в растворе и скорости электродной реакции. Так, например, с увеличением концентрации деполяризатора зона *AB* будет увеличиваться, при большей скорости электродной реакции зона *AB* будет уменьшаться.

Если размеры катода велики, по сравнению с этой зоной (*AB*), — будет наблюдаться резкое изменение эффективности от центра к периферии. При уменьшении размеров катодного включения (при достаточном удалении катодов друг от друга) степень неравномерности работы катода по его поверхности будет уменьшаться, а общая эффективность катода — увеличиваться и, наконец, при достаточной дисперсности катодной фазы, когда размеры катода делаются меньше, чем зона *AB*, может полностью измениться характер коррозионного контроля, т. е. произойдет переход в работе катодов от контроля диффузией кислорода к контролю скоростью катодной реакции.

Г. В. Акимовым и А. И. Голубевым [4] был разработан метод, позволяющий определять распределение плотности тока по поверхности корродирующей системы. Распределение плотности коррозионного тока рассчитывается по этому методу из сопоставления кривых распределения потенциала по корродирующей поверхности и катодной и анодной кривых, снятых в тех же условиях на образцах материала соответственно катода и анода.

На основании полученных нами данных можно сделать весьма существенный вывод, накладывающий ограничение на возможность проведения подобных расчетов распределения плотности коррозионного тока в случае, если коррозионный процесс протекает с кислородной деполяризацией.

Если размеры катодных включений невелики (для наших условий, как следует на рис. 5, например, 300—350 μ), то при расчете распределения плотности коррозионного тока на катоде возможно использовать обычные поляризационные кривые при условии, однако, что эти кривые снимались с катодов соизмеримых размеров с катодными включениями. Если же размер катодных включений превышает эту, предельную для данных условий, величину, необходимо учитывать неравномерную эффективность катода по его поверхности.

На рис. 7 показано распределение плотности коррозионного тока по поверхности модели цинк — медь в 0,02 *N* $HCl + H_2O_2$ (модель представляла собой круг, половины которого состояли —одна из цинка, другая из меди, приблизительно равных по площади: площадь анода — 0,29 *см*^{2}, площадь катода 0,31 *см*^{2}).

Участок *AB* соответствует распределению плотности тока на аноде, участки: *CDE* — распределению плотности тока на катоде, вычисленному без учета неравномерной работы катода; *CDF* — с учетом неодинаковой

эффективности катода на разных расстояниях от края. Если подсчитать из этих кривых распределения силу тока на катоде и аноде, которые вообще должны быть равными, получим

а) с учетом неравномерной работы катода:

$I_а = 1{,}1$ mA; $I_к = 0{,}87$ mA— расхождения в пределах ошибки опыта;

б) без учета неравномерной работы катода:

$I_а = 1{,}1$ mA; $I_к = 3{,}04$ mA, т. е. сила тока на катоде в три раза больше анодной.

Таким образом игнорирование неравномерной эффективности катода в случае больших катодных участков приводит к весьма значительным ошибкам.

ВЫВОДЫ

1. В целях изучения коррозионных процессов в условиях коррозии с окислительной деполяризацией получены поляризационные кривые на отдельных участках катода, находящихся на разном расстоянии от края (от 10 до до 2500 μ) в растворе 0,02 N соляной кислоты и в этом же растворе с добавками перекиси водорода (0,12 и 0,24%).

2. Показано, что эффективность работы катода сильно понижается с удалением от края катода, что соответствует увеличению удельной поляризуемости катодной поверхности от края к середине катода.

3. Показано, что у края катода, вследствие облегченного подвода окислительного деполяризатора (кислород, перекись водорода), может происходить изменение контроля коррозионного процесса от диффузионного к контролю скоростью реакции восстановления деполяризатора.

4. Высказано предположение, что при достаточно малых размерах микрокатодов и при достаточных расстояниях этих катодов друг от друга коррозионный процесс может протекать с контролем скоростью катодной реакции, тогда как в тех же условиях, но с катодными включениями больших размеров, коррозионный процесс будет контролироваться скоростью диффузии деполяризатора.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
15.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, ДАН, 27, 983, 987, 1940.
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, Москва, 1947.
3. Г. В. Акимов, О. Г. Дерягина, Л. И. Стоклицкий, И. Н. Ямщиков, Труды ИФХ, Исследования по коррозии металлов, вып. 2, Изд-во АН СССР, 1951.
4. Г. В. Акимов, А. И. Голубев, Сборник исследования по коррозии металлов, Оборонгиз, Москва, 1950, стр. 267.

SURFACE DISTRIBUTION OF THE WORKING EFFECTIVITY OF A CATHODE UNDER CONDITIONS OF CORROSION WITH OXIDATIVE DEPOLARIZATION

N. D. Tomashov and *O. G. Deryaguina* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the change in polarization of the cathode, depending on the distance from its edges, under conditions of corrosion with oxygen and oxidative depolarization. Experiments were made on a copper cathode with laminated edges in 0.02N HCl and 0.02N HCl + H_2O_2. The current density at the edge of the cathode exceeds the current density in the center by 5—20 times and more (i. e. the edges of the cathode are more effective).

It was also shown that at the cathode edge, owing to the ready supply of the oxidative depolarizer, the rate determining factor of the corrosion process may change from diffusion to reduction of oxygen.

СМЕШАННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

III. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

И. А. Зубович

В предыдущих работах [1, 2] были приведены результаты исследования каталитической активности платино-серебряных, платино-золотых, палладиево-серебряных, палладиево-золотых и платино-палладиевых катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при каталитическом разложении перекиси водорода и восстановлении м-нитрофенола. На основе анализа опытных данных был сделан вывод, что между атомами металлов, входящими в состав смешанных адсорбционных катализаторов, происходит взаимодействие. Характер этого взаимодействия определяется электронным строением атомов, т. е. местом соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. Значения максимумов или минимумов активности катализаторов, в зависимости от природы взятых компонентов, приходятся на простейшие стехиометрические отношения атомов металлов (1 : 1, 1 : 2) на поверхности взятых носителей ($CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$).

Интересно было проследить специфику взаимодействия активных компонентов в разбавленных слоях адсорбционных катализаторов на носителях, отличающихся по своим физико-химическим свойствам. В качестве таких носителей мы избрали труднорастворимые соли с различными катионами и анионами (включая переходные элементы), окислы кислотные и основные (включая полупроводники), обеззоленный сахарный уголь и графит.

В данной работе приводятся результаты изучения каталазной активности разбавленных слоев Pt + Ag, Pt + Au, Pd + Cu, Pd + Ag, Pd + Au и Pt + Pd адсорбционных катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препараты и метод. Карбонаты щелочно-земельных металлов, применявшиеся в качестве носителей, отличались высокой степенью чистоты (при химическом анализе давали отрицательные показания на присутствие солей тяжелых металлов). Все рабочие растворы готовились на трижды перегнанной в аппарате из стекла пирекс дистиллированной воде.

Углекислый кальций получался из соды и хлористого кальция. Сода («чистая») предварительно очищалась трехкратной перекристаллизацией. Очистка насыщенного при 40° водного раствора хлористого кальция проводилась по методике, описанной в первом сообщении [1]. К полученному химически чистому раствору $CaCl_2$, нагретому до 80°, приливался при постоянном помешивании насыщенный при 40°, а затем нагретый до 80° водный раствор соды. Объемы растворов $CaCl_2$ и Na_2CO_3 предварительно рассчитывались, и полнота осаждения Ca^{2+} контролировалась.

После осаждения Ca^{2+} содержимое доводилось до кипения и оставлялось в термостате при температуре 40° до полного осаждения $CaCO_3$. Раствор с осадка $CaCO_3$ сливался, и осадок промывался первоначально методом декантации, а затем переносился на воронку Бюхнера и промывался горячей водой (при 80°) до полного удаления Cl′ в промывных водах. Полученный $CaCO_3$ просушивался в сушильном шкафу

при температуре 110° в течение 4 час., растирался в порошок в агатовой ступке и прокаливался в термостате при 300° в течение 3 час. В период прокаливания $CaCO_3$ через каждые 40 мин. тщательно размешивался.

Для получения углекислого стронция и углекислого бария были взяты $SrCl_2$, $BaCl_2$ и Na_2CO_3. Химически чистые препараты $SrCl_2$ и $BaCl_2$ дважды перекристаллизовывались. Сам синтез $SrCO_3$ и $BaCO_3$ осуществлялся по методике, описанной при получении $CaCO_3$.

Полученные носители — карбонаты щелочно-земельных металлов — значатся под маркой № 4.

Дополнительно к $BaCO_3$ № 4 были получены $BaCO_3$ № 5, $BaCO_3$ № 6 и $BaCO_3$ № 7. Препарат $BaCO_3$ № 7 получался аналогичным методом с препаратом $BaCO_3$ № 4, причем несколько отличались лишь концентрации исходных растворов. Для получения $BaCO_3$ № 4 брались насыщенные при 40° растворы $BaCl_2$ (2,7N) и Na_2CO_3 (6,3 N). Препарат $BaCO_3$ № 7 получался из 1,5 N растворов $BaCl_2$ и Na_2CO_3. При синтезе препаратов $BaCO_3$ № 5 и $BaCO_3$ № 6 брались соответственно 0,1N и 0,01 N растворы $BaCl_2$ и Na_2CO_3. Условия и методика синтеза $BaCO_3$ № 5 и $BaCO_3$ № 6 были тождественны с принятыми при получении [1] $BaSO_4$ № 5 и $BaSO_4$ № 6. Изменение концентрации исходных растворов на один и два порядка и условий синтеза препаратов $BaCO_3$ № 5 и $BaSO_4$ № 6 вызывало изменение формы и дисперсности осадков [3]. Поэтому желательно было выяснить влияние этих факторов на активность разбавленных слоев смешанных адсорбционных катализаторов на карбонатах.

Для измерения скорости реакции применялся газометрический метод [1]. О скорости разложения перекиси водорода мы судили по количеству выделяющегося кислорода в единицу времени в начальный период реакции и времени полураспада. Во всех опытах для одного определения бралась навеска катализатора 0,1 *г* и 30 *мл* 0,2 *моль/л* раствора перекиси водорода.

Носители в условиях опыта были практически каталазно неактивны. Термическая устойчивость раствора перекиси водорода при температуре и продолжительности каталазных опытов была на грани чувствительности газометрической методики измерения. Кинетический закон разложения перекиси водорода на изучаемых простых и смешанных адсорбционных катализаторах выражается уравнением первого порядка. Экспериментальные данные рассчитывались по формуле:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x},$$

где a — начальная концентрация H_2O_2, x — количество прореагировавшей H_2O_2; $a - x$ — концентрация перекиси водорода ко времени t, выраженная в *см*³ O_2 при нормальной температуре и давлении. Графический метод расчета константы скорости реакции разложения H_2O_2 по тангенсу угла наклона прямой, изображающей зависимость $\lg (a - x)$ от времени, дает практически совпадающие результаты. При участии весьма активных катализаторов и при повышенной температуре константа скорости (K) разложения H_2O_2 дополнительно рассчитывалась по уравнению:

$$K = \frac{0{,}692}{\tau_{1/2}},$$

где $\tau_{1/2}$ — время периода полураспада H_2O_2. В смешанных катализаторах при введении второго активного компонента (добавок) практически не происходило изменения кинетического закона реакции разложения H_2O_2, а имело место лишь изменение величины константы скорости реакции.

Опыты по разложению H_2O_2 на катализаторах проводились при температуре 25°С. Для расчета кажущейся энергии активации были проведены исследования активности катализаторов при температурах в интервале от 25° (некоторые от 15°) до 55°С.

Методика приготовления катализаторов из химически чистых препаратов и условия проведения опытов описаны нами в ранее выполненной работе [1].

Ряд партий Pd + Ag катализаторов, после восстановления в солевой бане водородом при 240°, продувался предварительно очищенным воздухом при 180°. Обработка катализаторов воздухом практически не оказывала влияния на их активность при разложении H_2O_2.

Результаты исследования. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1—10. В графиках активности (рис. 4—7) сплошной линией изображена наблюдаемая актив-

Таблица 1.

(0,1 вес. %) + *n* вес. % Ag на $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$. Каталазная активность (K, мин.$^{-1}$) при 25° ($c_{H_2O_2} = 0,2$ *моль/л*. Навеска катализатора 0,1 *г*)

Катализаторы			на $CaCO_3$		на $SrCO_3$		на $BaCO_3$	
Содержание Pt и Ag в вес. %	Отношен. числа атомов Pt к Ag		Аддитивная активность	Наблюдаемая активность	Аддитивная активность	Наблюдаемая активность	Аддитивная активность	Наблюдаемая активность
	Pt	Ag						
Pt (0,1) Ag	Pt	—	1,026	1,026	0,924	0,924	1,536	1,536
Pt (0,1) + 0,0005 Ag	111	1	1,026	1,026	0,924	0,924	1,536	1,536
Pt (0,1) + 0,005 Ag	11	1	1,039	0,978	0,925	0,870	1,536	1,536
Pt (0,1) + 0,011 Ag	5	1	1,064	0,870	0,950	0,708	1,544	1,152
Pt (0,1) + 0,0184 Ag	3	1	—	0,756	—	0,660	—	0,924
Pt (0,1) + 0,0275 Ag	2	1	1,151	0,660	1,008	0,576	1,582	0,642
Pt (0,1) + 0,055 Ag	1	1	1,355	0,576	1,180	0,396	1,662	0,660
Pt (0,1) + 0,082 Ag	1	1,5	1,588	0,660	1,446	0,396	1,704	0,708
Pt (0,1) + 0,11 Ag	1	2	1,866	0,840	1,554	0,414	1,756	0,769
Pt (0,1) + 0,22 Ag	1	4	2,028	1,440	1,848	0,510	1,794	0,924
Pt (0,1) + 0,33 Ag	1	6	2,052	1,842	1,950	0,720	1,824	1,026
Pt (0,1) + 0,44 Ag	1	8	2,052	2,304	2,322	0,924	1,920	1,278
Pt (0,1) + 0,55 Ag	1	10	2,178	2,712	2,631	1,152	2,016	1,536
Pt (0,1) + 0,66 Ag	1	12	2,238	3,072	2,928	1,536	2,112	1,842

ость (A) катализаторов как функция содержания варьируемого компонента (Cu, Ag, Au, Pd). Пунктирные кривые дают сумму активности отдельно взятых компонентов (по закону простой аддитивности). Заштрихованными ружками, треугольниками и квадратами на оси ординат дана активность атализаторов с содержанием одного постоянного компонента (Pt, Pd) носителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов, помещенных в табл. 1, показывает, что на карбоатах проявляется четко выраженное токсическое действие серебра на платину. Максимальное токсическое действие серебра на платину, как на сульфатах [1], падает на отношение $\frac{Pt}{Ag} = \frac{1\ (2)\ \text{атома}}{1\ \text{атом}}$. Причем такой характер действия серебра на платину сохраняется на разных марках карбонатов, приготовленных по разной методике и отличающихся поэтому степенью дисперсности [3]. На рис. 1 приводятся данные каталазной активности платино-серебряных катализаторов для трех марок препарата $BaCO_3$. Из рис. 1 видно, что характер действия серебра на платину не зависит от дисперсности карбоната бария. Остается также весьма близкой на всех марках $BaCO_3$ и общая активность Pt + Ag катализаторов.

Падение активности платино-серебряных катализаторов сопровождается ростом кажущейся энергии активации реакции разложения H_2O_2 (рис. 2). Энергия активации возрастает с 7,2 *ккал/моль* (при 0,1 вес. % Pt на $BaCO_3$ № 7) до 10,9 *ккал/моль*, когда содержание платины и серебра в носителе становится близким к эквиатомному отношению. При дальнейшем увеличении содержания серебра в носителе кажущаяся энергия активации первоначально медленно уменьшается, а затем, начиная примерно с отношения $\frac{Pt}{Ag} = \frac{1\ \text{атом}}{4\ \text{атомам}}$ и при всех изученных последующих возрастающих концентрациях серебра в носителе, остается практически на одном уровне (~9,6 *ккал/моль*)

Интенсивность токсического действия серебра на платину на карбонатах

выражена значительно слабее, чем на сульфатах [1]. Например, при 0,055 вес. % Ag в носителе каталазная активность платино-серебряных катализаторов на $BaSO_4$ снижается на 99,5%, а на $BaCO_3$, при тех же условиях, она уменьшается на ~43%. В связи с этим привлекает внима-

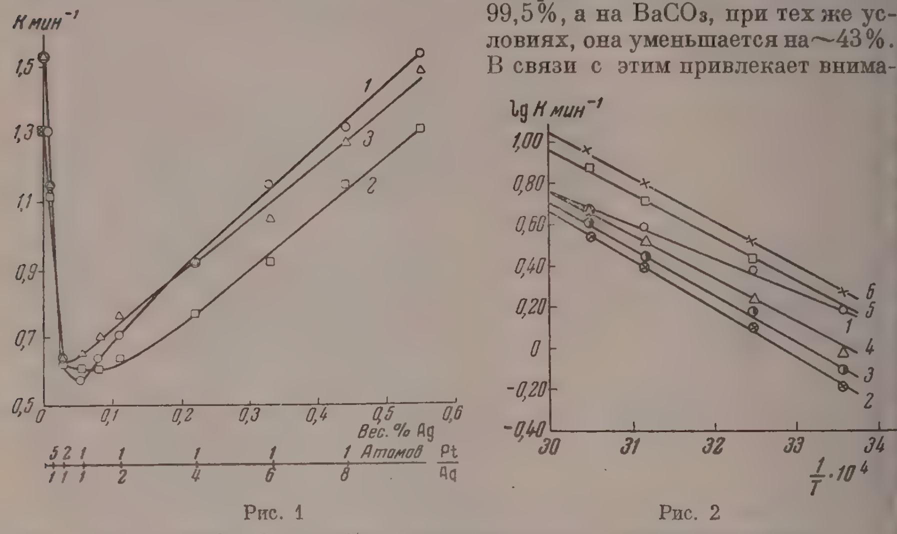


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Pt (0,1 вес.%) + n вес.% Ag на $BaCO_3$ № 5—7. Каталазная активность при 25°, *1* — на $BaCO_3$ № 5; *2* — на $BaCO_3$ № 6; *3* —на $BaCO_3$ № 7

Рис. 2. Зависимость lg *K* от обратной температуры при каталазном действии Pt и (Pt + Ag), нанесенных на $BaCO_3$ № 7. *1*—0,1% Pt; *2*—0,1 Pt + 0,055% Ag; *3*—0,1% Pt + 0,11% Ag; *4*—0,1% Pt + 0,22% Ag; *5*—0,1% Pt + 0,55% Ag; *6*—0,1% Pt + + 0,66% Ag

ние тот факт, что само серебро на карбонатах при концентрациях от 0,005 до 0,055 вес. % каталазно активно, тогда как на сульфатах [1] в пре-

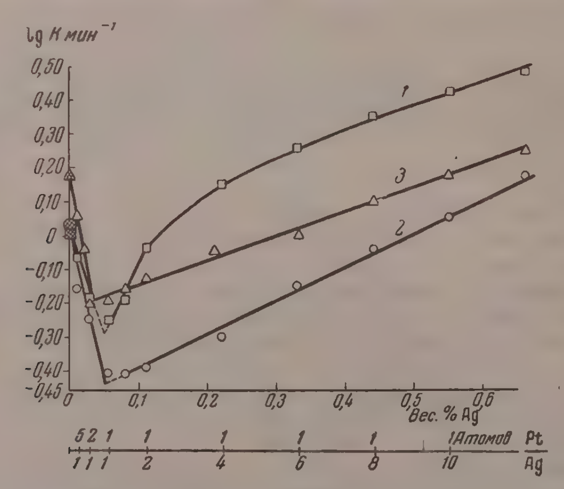


Рис. 3. Pt (0,1 вес.%) + *n* вес.% Ag на $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$. Каталазная активность при 25° (*1* — на $CaCO_3$; *2* — на $SrCO_3$; *3* — на $BaCO_3$).

делах указанных концентраций оно практически не обладает каталитической активностью. Наблюдается, таким образом, определенная связь между собственной активностью серебра на носителе и его токсическом действии на платину.

При изучении распада перекиси водорода с участием катализаторов на карбо-атах и на других подобных носителях основного или кислотного характера необходимо итывать, несмотря на трудность их растворения, возможное изменение pH раствора ерекиси водорода при контакте ее с адсорбционным катализатором и влияние изменив-егося pH среды на скорость катализа перекиси водорода.

Специально проведенные с этой целью измерения pH на обычной потенциометри-еской установке со стеклянным электродом показали, что 0,2 *моль/л* водный раствор ерекиси водорода имеет pH равное 6,2, pH оды в этих условиях равно 6,9—6,95. При несении в 30 *мл* 0,2 *моль/л* раствора H_2O_2 ,1 *г* $BaCO_3$ pH среды повышается до 8,3. ричем такое изменение pH происходит при нтенсивном перемешивании (300 поступаль-о-встряхивающих толчков в минуту) с пер-ой же минуты соприкосновения H_2O_2

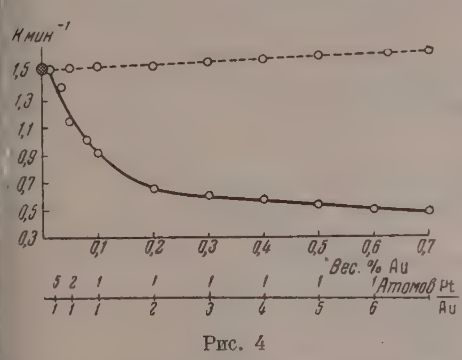


Рис. 4

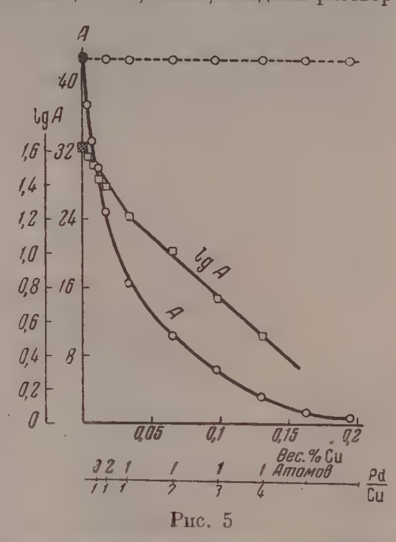


Рис. 5

Рис. 4. Pt (0,1 вес.%) + *n* вес.% Au на $BaCO_3$ № 7. Каталазная активность при 25°

Рис. 5. Pd (0,0546 вес.%) + *n* вес.% Cu на $BaCO_3$ № 7. Каталазная активность при 25°. *A* — активность (*см*³ O_2 в минуту)

: $BaCO_3$ при 25°С. Опыты показывают, что при продолжающемся перемешивании раствора перекиси водорода с $BaCO_3$ pH среды (наблюдения проводились в те-ение 3 час.) практически сохраняется. Изменение навески $BaCO_3$ от 0,05 до 0,2 *г* также не оказывает заметного влияния на дальнейшее повышение или понижение pH среды. Не влияет на pH среды и нанесение на $BaCO_3$ платинового (0,1 вес. % Pt) и платино-серебряных (0,1 вес. % Pt + *n* вес. % Ag) катализаторов. Как и в случае одного носителя, pH среды остается на уровне 8,3.

Изучение активности 0,1 вес. % Pt и 0,1 вес. % Pt + *n* вес. % Ag катализаторов на $BaCO_3$ с различными начальными значениями pH (от pH = 5 до pH = 3,15) показало, что торможение процесса каталитического разложения H_2O_2 при пониженных значениях pH среды невелико. Так, при начальном значении pH, равном 3,15, скорость реакции замедляется всего в два раза.

Рис. 6. Pd (0,0546 вес. %) + *n* вес. % Au на $BaCO_3$ № 4. Каталазная активность при 25°

Сравнительно небольшое тормозящее влияние понижения начального значения pH среды на катализ H_2O_2 при участии платино-серебряных катализаторов на $BaCO_3$ объясняется, надо полагать, тем, что у поверхности $BaCO_3$ (также $SrCO_3$ и $CaCO_3$) во всех случаях сохраняется примерно одно и то же pH. Следовательно, изменение значения величины начального pH в подобных гетерогенных системах не оказывает того существенного влияния, какое наблюдается в гомогенном катализе перекиси водорода.

Измерения pH среды в опытах с сульфатом бария позволили установить, что 0,2 *г* навеска $BaSO_4$, внесенная в 30 *мл* 0,2 *моль/л* раствора H_2O_2, не изменяет pH раствора

После трехчасового интенсивного перемешивания перекиси водорода с $BaSO_4$ pH остается равным 6,2. Не влияют на изменение pH среды платиновый (0,1 вес. % Pt) и платино-серебряные (0,1 вес. % Pt + *n* вес.% Ag) катализаторы, нанесенные на $BaSO_4$. Увеличение pH среды при введении $Ba(OH)_2$ в 0,2 *моль/л* раствор H_2O_2 до 8,3 (т. е. до значения pH раствора перекиси водорода с навеской $BaCO_3$) практически не оказывает влияния на каталазную активность 0,1 вес.% Pt на $BaSO_4$, но повышает примерно в 8 раз активность смешанного катализатора (0,1 вес. % Pt + 0,055 вес.% Ag) на $BaSO_4$. Несмотря на такое повышение каталазной активности платино-серебряного катализатора (Pt : Ag = 1 : 1) на $BaSO_4$ при pH, равном 8,3, «токсическое» действие серебра на платину, нанесенную на $BaSO_4$, продолжает оставаться интенсивным и превышает «токсическое» действие Ag на Pt в платино-серебряном катализаторе того же состава на $BaCO_3$ при одинаковых условиях и pH=8,3, примерно в 10 раз.

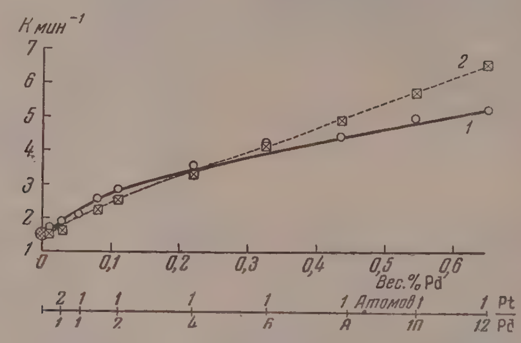


Рис. 7. Pt (0,1 вес.%) + *n* вес.% Pd на $BaCO_3$ № 7. Каталазная активность при 25°. *1* — наблюдаемая активность; *2* — аддитивная активность

Активность простых серебряных катализаторов на $BaSO_4$ при pH раствора H_2O_2, равном 8,3, заметно возрастает. Начиная примерно с 0,22 вес. % Ag на $BaSO_4$ и более высоких концентрациях, активность Ag на $BaSO_4$ при сравнимых условиях и одинаковом pH практически приближается к активности на карбонатах.

Ионы Ba^{2+} ($BaCl_2$) на катализ H_2O_2 не оказывают влияния, так что наблюдаемый эффект по снижению токсического действия Ag на Pt на $BaSO_4$ при введении $Ba(OH)_2$ следует отнести за счет увеличения концентрации ионов OH′

Приведенные данные по активности платино-серебряных катализаторов на $BaCO_3$ и $BaSO_4$ при одинаковых значениях pH среды (pH = 8,3) показывают, что интенсивность токсического действия Ag на Pt в адсорбционных катализаторах при разложении H_2O_2 зависит не только от pH среды. В подобных системах, построенных по типу: активное вещество + носитель, большое влияние на активность катализаторов оказывает носитель. В зависимости от физико-химических свойств носителя может изменяться воздействие его на активные компоненты, характер взаимодействия самих активных компонентов, а отсюда и активность смешанных катализаторов. В этой связи заслуживают внимания результаты опытов по магнитной восприимчивости (χ) серебра на карбонатах и сульфатах [4]. Величина магнитной восприимчивости (χ) адсорбированного серебра (в сильно разведенных слоях, атомарного) значительно отличается на разных носителях, хотя и остается аномально большой. Сравнение χ адс. Ag_1 на $BaSO_4$ и $BaCO_3$ показывает, что χ заметно падает от $BaSO_4$ (χ адс. $Ag_1 = 2700 \cdot 10^{-6}$) к $BaCO_3$ ($582 \cdot 10^{-6}$). Следовательно, магнитная восприимчивость адс. Ag_1 больше на том носителе ($BaSO_4$), на котором малые концентрации серебра оказывают наибольшее токсическое действие на платину.

Отметим, что значительное изменение активности простых катализаторов и токсического действия серебра на платину в смешанных катализаторах наблюдается лишь при переходе от карбонатов к сульфатам (при замене аниона CO_3'' на более трудно деформируемый анион SO_4''), а не в ряду

карбонатов или сульфатов щелочно-земельных металлов. Замена одного катиона щелочно-земельного металла на другой, при одном и том же анионе в молекулах носителей, оказывает малое влияние на активность катализаторов.

Приведенные данные по каталазной активности катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов согласуются с основными положениями теории, предложенной Н. И. Кобозевым [2, 5] применительно к отравлению катализаторов. Во всех случаях, начиная с 0,011 вес. % (табл. 1), имеет место закономерное уменьшение удельного токсического действия серебра на платину с увеличением его количества в носителе. Четко соблюдается также линейная зависимость (рис. 3) lg A по g, где A — наблюдаемая активность катализатора, g — количество адсорбированного яда (в нашем случае серебра). Как видно из рис. 3, излом прямых наблюдается при тех концентрациях серебра, при которых скорость реакции достигает минимума, а затем, по мере увеличения концентрации серебра в носителе, начинает вновь возрастать. Расчет полного числа областей миграции (Z°) для платино-серебряных катализаторов на $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ дает близкие между собой значения (табл. 2). Сравнение Z° для платино-серебряных катализаторов на карбонатах и сульфатах (табл. 2) показывает, что Z° для карбонатов превышает на один порядок соответствующие значения для сульфатов. В этом же направлении, как уже указывалось, от карбонатов к сульфатам щелочно-земельных металлов возрастает токсическое действие серебра на платину в Pt + Ag-катализаторах. Отмеченное возрастание токсического действия серебра на платину с уменьшением числа областей миграции (Z°) на сульфатах находится в соответствии с требованиями теории [5]. Адсорбционный катализатор должен быть при равных условиях тем более устойчивым к отравлению, чем на более мелкие ячейки разбита поверхность носителя, чем больше Z°. Таким образом структура поверхности (значение Z°), наряду с химической природой носителя, может оказывать определенное влияние на снижение токсического действия яда и на повышение активности адсорбционных катализаторов.

Таблица 2

Катализаторы	Z°
Pt (0,1 вес. %) + n вес. % Ag на:	
$CaCO_3$	$3{,}5 \cdot 10^{18}$
$SrCO_3$	$3{,}3 \cdot 10^{18}$
$BaCO_3$ № 5	$1{,}8 \cdot 10^{18}$
$BaCO_3$ № 6	$2{,}1 \cdot 10^{18}$
$BaCO_3$ № 7	$1{,}8 \cdot 10^{18}$
$CaSO_4$	$3{,}1 \cdot 10^{17}$
$SrSO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{17}$
$BaSO_4$ № 4	$3{,}0 \cdot 10^{17}$
$BaSO_4$ № 5	$2{,}4 \cdot 10^{17}$
$BaSO_4$ № 6	$2{,}6 \cdot 10^{17}$

В рассматриваемых каталитических системах (Pt + Ag, Pt + Au, Pd + Cu, Pd + Ag, Pd + Au, Pt + Pd) замена носителей сульфатов щелочно-земельных металлов [1] на карбонаты увеличивает общую активность катализаторов, но не оказывает влияния, за исключением Pd + Ag катализаторов, на характер (тип) взаимодействия активных компонентов. Экспериментальные данные *, приведенные на рис. 1—7, подтверждают сделанный вывод. Интересно, что в Pd + Au-катализаторах на карбонатах (рис. 6) сохраняется даже отношение

$$\frac{\text{Pd}}{\text{Au}} = \frac{1 \text{ атом}}{2\,(3) \text{ атомам}},$$

при котором на обоих носителях активность катализаторов при катализе перекиси водорода, достигает максимума.

* В. Н. Горшковым получены результаты по каталазной активности (Pt + Pd)-катализаторов на $BaCO_3$ № 4 при 25°, которые практически также близки с приведенными данными рис. 7 (носитель $BaCO_3$ № 7).

Опыты с (Pd + Au)-катализаторами на $BaSO_4$*, когда pH раствора перекиси водорода было установлено 8,3, показали, что экстремальный тип кривой с максимумом активности при отношении $\frac{Pd}{Au} = \frac{1\ атом}{2\ атомам}$ сохраняется и в данном случае, но общая активность палладиевых и палладиево-золотых катализаторов до отношения атомов Pd : Au = 1 : 2 (до максимума активности) возрастает ~ в 3 раза. При дальнейшем увеличении концентрации золота на носителе общая активность (Pd + Au)-катализаторов повышается более значительно, но тип кривой активности

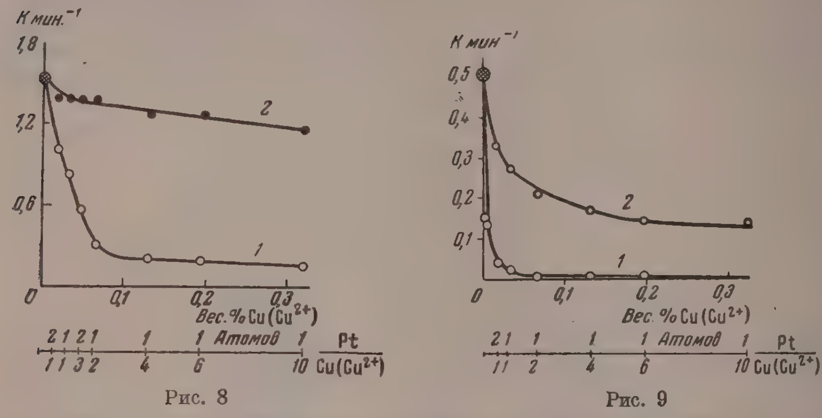


Рис. 8. Pt + Cu(Cu^{2+}) на $BaCO_3$ № 7. Каталазная активность при 25°, *1*—0,1 вес.% Pt + *n* вес.% Cu; *2* —0,1 вес.% Pt + *n* вес.% Cu^{2+}; навеска катализатора 0,1 *г*: $c_{H_2O_2}$ = = 0,2 *моль/л*

Рис. 9. Pt + Cu(Cu^{2+}) на $SrSO_4$ № 4. Каталазная активность при 25°, *1*—0,1 вес. % Pt+*n* вес.% Cu; *2*—0,1 вес.% Pt + *n* вес.% Cu^{2+}; навеска катализатора 0,1 *г*; $c_{H_2O_2}$ = = 0,2 *моль/л*

с максимумом отчетливо сохраняется. Хотя активность (Pd + Au)-катализаторов на $BaSO_4$ с повышением pH с 6,2 до 8,3 заметно, как мы видим, повышается, но она остается при сравнимых условиях и одинаковой концентрации раствора H_2O_2 (0,2 *моль/л*) и равных по весу навесках катализатора (0,2 *г*) примерно в два раза ниже активности (Pd + Au)-катализаторов на $BaCO_3$. Активность простых палладиевых катализаторов (0,0546 вес.% Pd) на $BaSO_4$ при этих же условиях ниже активности их на $BaCO_3$ в пять раз.

В палладиево-серебряных катализаторах (Pd + Ag) на карбонатах, в отличие от аналогичных катализаторов на сульфатах [1], не наблюдается в пределах первых малых концентраций серебра (от 0,0005 до 0,055 вес. % Ag) того явного токсического действия серебра на палладий, которое характерно в случае носителей сульфатов**.

Опытные данные показывают, что в (Pd + Ag) - катализаторах на $BaSO_4$ серебро оказывает токсическое действие на палладий и в том случае, когда pH раствора H_2O_2 повышено до 8,3. Активность смешанных катализаторов (0,0546 вес. % Pd + 0,055 вес. % Ag) на $BaSO_4$ в этих условиях при 25° в два раза меньше*** активности палладиевых катализаторов (0,0546 вес. % Pd) на $BaSO_4$. Увеличение pH раствора H_2O_2 до 8,3 сказывается лишь на значительном возрастании общей активности (Pd +

* $c_{H_2O_2}$ = 0,2 *моль/л*. Навеска катализатора 0,2 *г*.

** Например, на $BaCO_3$ № 7 известная тенденция к снижению активности катализаторов, по сравнению с активностью 0,0546 вес.% Pd, имеет место практически лишь при 0,0275 вес.% Ag (0,0546 вес.% Pd + 0,0275 вес.% Ag). При дальнейшем увеличении содержания серебра в носителе наблюдается значительное возрастание общей активности катализаторов.

*** $c_{H_2O_2}$ = 0,2 *моль/л*. Навеска катализатора 0,2 *г*.

+ Ag)-катализаторов на $BaSO_4$*, но не на изменении характера взаимодействия активных компонентов.

В палладиево-медных катализаторах (0,0546 вес. % Pd + *n* вес. % Cu) на карбонатах медь оказывает значительное токсическое действие на палладий (рис. 5). Токсическое действие меди на палладий наблюдается и на сульфатах. Таким образом в ряду Cu—Ag—Au имеет место переход от компонента (Cu), обладающего явным токсическим действием на палладий, к компоненту (Au), оказывающему на палладий активирующее действие (рис. 6).

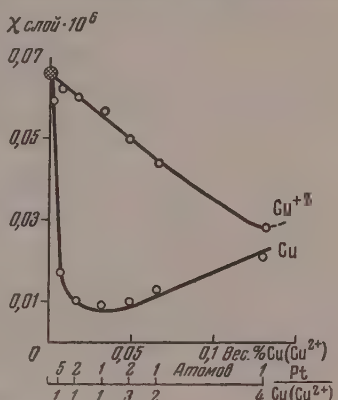


Рис. 10. Pt (0,1 вес. %) + *n* вес. % Cu(Cu^{2+}) на $SrSO_4$ № 5 (4). Изменение магнитной восприимчивости разведенного слоя. 0,1 вес. % Pt (заштрихованный кружок)

Раствор H_2O_2 (0,2 *моль/л*) в условиях опытов, при увеличении pH с 6,2 до 8,3, практически не разлагается.

Обзор приведенного экспериментального материала позволяет придти к заключению, что активность разбавленных слоев смешанных металлических адсорбционных катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов, как и на сульфатах [1], находится в явной зависимости от электронного строения атомов взятых металлов, определяется в конечном итоге местом соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

При катализе окислительно-восстановительных процессов необходимо, чтобы каталитическая система содержала свободные спин-валентности (неспаренные электроны). Повышение каталитической активности должно наблюдаться в тех смешанных металлических адсорбционных катализаторах, взаимное влияние атомов которых при деформирующем воздействии носителя на них приводит к возбуждению внешних электронов и разделению электронных пар. Примером такой системы могут служить (Pd + Au) - катализаторы. У атомов Pd внешняя электронная оболочка только что достроена до 18 электронов и не стабилизировалась, поэтому возможен, при сравнительно небольшом возбуждении (19 *ккал*), переход электронов из *d*- в *s*-положение ($4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$) с образованием у каждого атома палладия двух неспаренных электронов. При возбуждении атомов Au, у которых 18-электронный слой также еще не вполне закреплен, возможно образование трех неспаренных электронов на каждый атом. Такое увеличение неспаренных электронов при возбуждении атомов Pd и Au, даже при спаривании части из них в процессе образования простейших атомных структур, безусловно положительно будет сказываться на активности разбавленных слоев палладиево-золотых катализаторов. Из данных рис. 6 следует, что состав возможных палладиево-золотых структур, на которые падает максимум общей активности катализаторов, выражается отношением

$$\frac{\text{Pd}}{\text{Au}} = \frac{1 \text{ атом}}{2(3) \text{ атомам}}.$$

В случае взаимодействия между атомами, которое в конечном итоге ограничивается спариванием уже имеющихся неспаренных электронов и уменьшением свободных валентностей, активность смешанных адсорбционных катализаторов должна резко падать. К числу таких катализаторов,

* Скорость разложения 0,2 *моль/л* раствора H_2O_2 при участии (0,0546 вес.% Pd + 0,055 вес.% Ag)-катализатора на $BaSO_4$ увеличивается при этом на один порядок. Активность палладиевых катализаторов (0,0546 вес.% Pd) на $BaSO_4$ увеличивается в три раза.

например, следует отнести (Pt + Ag)-(табл. 1, рис. 3) и (Pt + Cu)-катализаторы (рис. 8 и 9).

В смешанных платиновых катализаторах, когда переменным компонентом являются ионы меди* ($Pt + Cu^{2+}$), не наблюдается того резкого снижения активности платины, которое имеет место в (Pt + Cu)- и (Pt + Ag)-катализаторах на карбонатах (рис. 8, табл. 1) и сульфатах [1] (рис. 9) щелочно-земельных металлов. Так, активность катализатора Pt(0,1 вес. %) + 0,0648 вес. % Cu на $BaCO_3$ уменьшается сравнительно с активностью 0,1 вес. % Pt в пять раз, тогда как активность Pt (0,1 вес. %) + 0,0648 вес % Cu^{2+} на том же носителе уменьшается всего в 1,1 раза (рис. 8). Активность катализатора Pt (0,1 вес. %) + 0,0648 вес. % Cu на $SrSO_4$ уменьшается относительно активности 0,1 вес. % Pt в 44,7 раза, а активность Pt (0,1 вес. %) + 0,0648 вес. % Cu^{2+} всего лишь в 2,4 раза (рис. 9)

Экспериментальные данные по исследованию магнитных свойств разведенных слоев платино-медных катализаторов также подтверждают явное различие в действии атомарной меди (Cu) и ионов меди (Cu^{2+}) на металлическую платину (Pt). На рис. 10 дано графическое выражение изменения магнитной восприимчивости Pt (0,1 вес. %) + n вес. % Cu (Cu^{2+})-катализаторов на $SrSO_4$ № 5(4). Определение магнитной восприимчивости** проводилось по методике, описанной в литературе [4, 6]. На оси ординат (рис. 10) дана магнитная восприимчивость слоя ($\chi_{слой} \cdot 10^6$), заштрихованным кружком показана магнитная восприимчивость постоянного компонента (0,1 вес % Pt). Из рис. 10 видно, что первые малые концентрации металлической меди сильно снижают парамагнетизм платины, ионы меди (Cu^{2+}) при тех же концентрациях оказывают сравнительно слабое влияние на уменьшение восприимчивости слоя (на снижение парамагнетизма платины). Данные, приведенные на рис. 9, 10, позволяют сделать вывод, что восприимчивость слоя у платино-медных катализаторов на сульфате стронция симбатно следует за каталитической активностью. Максимальное падение магнитной восприимчивости, как и в случае каталитической активности, приходится на простейшее стехиометрическое отношение атомов платины и меди

$$\left(\frac{Pt}{Cu} = \frac{1}{1(2)}\right).$$

Результаты проведенного исследования показывают, что строение электронных оболочек атомов (ионов), наличие в атомах (ионах) неспаренных и легко возбуждаемых электронов, имеет важное значение для каталитической активности элементов. Активность разбавленных слоев смешанных металлических адсорбционных катализаторов связана с изменением их магнитных свойств (магнитной восприимчивости слоя).

Автор выражает благодарность Н. И. Кобозеву за интерес к выполненной работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность разбавленных слоев платино-серебряных, платино-золотых, палладиево-медных, палладиево-серебряных, палладиево-золотых и платино-палладиевых катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода.

Приводятся также данные по каталитическим и магнитным свойствам платино-медного катализатора на $SrSO_4$.

---

* Cu^{2+} в пределах изученных концентраций (рис. 8 и 9) адсорбируются на карбонатах и сульфатах щелочно-земельных металлов практически необратимо.

** Измерения магнитной восприимчивости катализаторов проводились автором в лаборатории катализа и газовой электрохимии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

2. Каталитическая активность смешанных металлических адсорбционных катализаторов в окислительно-восстановительных процессах связана электронным строением их атомов (ионов), с наличием в системе неспаренных электронов (свободных спин-валентностей) и природой носителя.

3. Экстремальные значения активности катализаторов падают на простейшие стехиометрические отношения атомов металлов на поверхности носителя.

Минимуму активности катализаторов при разложении перекиси водорода соответствует максимум энергии активации.

4. Изменение активности платино-серебряных катализаторов в зависимости от содержания серебра в носителях согласуется с основными выводами теории активных ансамблей применительно к отравлению катализаторов.

При графическом выражении lg A по g (где A — наблюдаемая активность, g— концентрация серебра) получается линейная зависимость до больших глубин отравления.

5. Общее число областей миграции в платино-серебряных катализаторах на карбонатах щелочно-земельных металлов ($Z^0 = 2{,}5 \cdot 10^{18}$) на один порядок выше числа областей миграции на сульфатах ($Z^0 = 2{,}7 \cdot 10^{17}$).

6. Каталитическая активность изученных смешанных катализаторов связана с изменением их магнитных свойств (магнитной восприимчивости слоя).

Ярославский технологический институт

Поступила 17.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, 917, 1955.
2. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, 1696, 1955.
3. П. П. Веймарн, Записки Горного ин-та, 1, 94, 239, 313, 1908.
4. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 14, 650, 1940.
6. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.

MIXED ADSORPTION CATALYSTS

III. THE ACTIVITY OF MIXED METALLIC CATALYSTS ON ALKALINE EARTH METAL CARBONATES IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

I. A Zubovich (Yaroslavl')

Summary

The activity of dilute layers of platinum — silver, platinum — gold, palladium — copper, palladium — silver, palladium — gold and platinum — palladium catalysts deposited on the carbonates of the alkaline earth metals has been studied with respect to the decomposition of hydrogen peroxide. Data have also been obtained on the catalytic and magnetic properties of a platinum — copper catalyst on $SrSO_4$.

It was shown that the extremal values for the catalytic activity coincide with the simplest stoichiometric ratios of the metal atoms. The minimum of catalytic activity corresponds to a maximum activation energy.

The catalytic activity of the mixed metallic adsorption catalysts in redox processes is associated with the electronic structure of the atoms (ions), with the presence of unpaired electrons (free spin valencies) in the system and with the nature of the carrier.

The change in activity of platinum — silver catalysts with respect to the silver content in the carrier agrees with the principal conclusions of the active ensemble theory as applied to catalyst poisoning.

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ И ЩЕЛЯХ

II. КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков

В коррозионных средах, содержащих замедлители коррозии, железо в узких зазорах часто подвергается усиленному разрушению, которое в литературе носит название «щелевой коррозии» [1]. Коррозия металла в зазорах в некоторых случаях протекает очень интенсивно. Примерами могут служить многочисленные случаи разрушения металлических деталей по местам соприкосновения с прокладками или в местах неплотного соединения деталей из однородного металла в охладительных системах, в которых охлаждающий агент содержит замедлители коррозии. Несмотря на это, до последнего времени этот тип коррозионного разрушения не подвергался систематическому исследованию, и его механизм оставался неполностью выясненным. Наше исследование ставило своей целью получить количественные данные по коррозионной стойкости железа, находящегося в зазорах различной величины, и вскрыть механизм коррозионного разрушения в этом случае.

Методика исследования была изложена в нашей предыдущей статье [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводились с железом следующего состава: 0,30% C; 0,27% Si, 0,65% Mn; 0,25% Cr; 0,25% Ni, остальное—железо. В качестве исходной коррозионной среды был взят электролит состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4, поскольку он имитирует речную воду. Механизм действия замедлителей в этом электролите был подробно изучен одним из авторов [3]. Коррозионное поведение железа в зазорах изучалось в присутствии нитрата натрия, бихромата калия, сульфата цинка и двузамещенного ортофосфата натрия. Эти замедлители коррозии являются представителями анодных замедлителей, обладающих окислительными свойствами, смешанных замедлителей, катодных и анодных замедлителей, не обладающих окислительными свойствами.

Продолжительность коррозионных испытаний была 30 суток. Размер образцов 5 × 3 *см*. Исследуемые образцы располагались вертикально. При изучении коррозионных макропар катод и анод располагались параллельно друг другу и на расстоянии 50 *мм* друг от друга.

В л и я н и е н и т р и т а н а т р и я. Нитрит натрия является анодным замедлителем, который при малых концентрациях вызывает увеличение интенсивности коррозии железа. В растворах нитрита натрия на железе сильно тормозится анодный процесс, катодный процесс, наоборот, несколько облегчается. Ранее было показано [3], что введение нитрита натрия в названный выше электролит в количестве 250 *мг/л* почти полностью подавляет коррозию железа. Иная картина наблюдается, когда железо находится в зазоре. На рис. 1 показаны результаты коррозионного испытания железа, находящегося в зазорах, в исходном электролите, который содержал 250 *мг/л* нитрита натрия. Мы видим, что при широких зазорах 0,70—1,00 *мм* на железе коррозионных поражений не наблюдается. При более узких зазорах 0,05—0,50 *мм* на железе наблюдается сильная коррозия, причем коррозионные потери железа для всех зазоров остают-

я примерно одинаковыми (кривая 2), но интенсивность коррозии (скорость коррозии, отнесенная к единице пораженной площади) имеет максимум при зазоре 0,45 *мм* (кривая *1*). Следует обратить внимание на то, что максимальные коррозионные разрушения наблюдаются не при минимальном зазоре, как это можно было ожидать, а при некоторых средних значениях зазора. Из этого же рисунка видно (кривая *3*), что площадь коррозионных поражений железа увеличивается с уменьшением ширины зазора и при зазорах 0,05—0,35 *мм* достигает максимального значения 30 *см*², т. е. площади испытуемого образца.

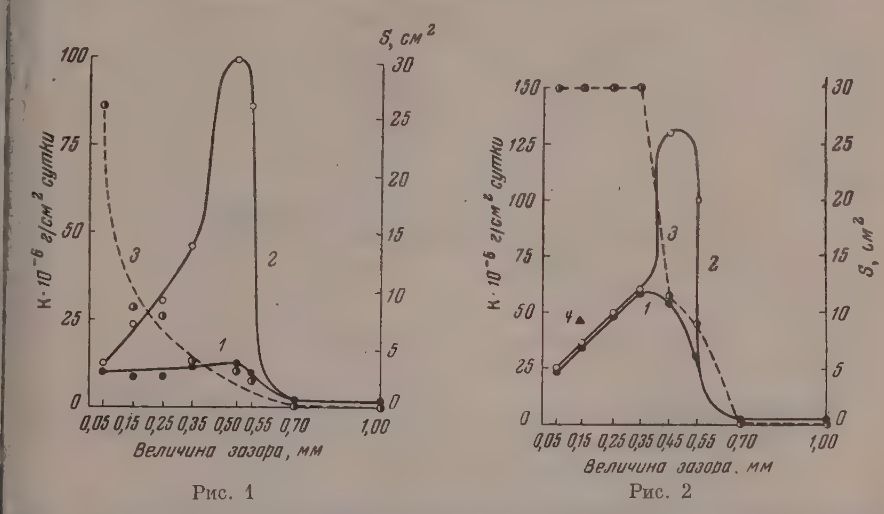


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади поражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4+250 *мг/л* $NaNO_2$, когда железо полностью находится в зазоре. Температура 30°С. *1* — общие коррозионные потери; *2* — интенсивность коррозии; *3* — площадь коррозионного поражения

Рис. 2. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади поражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4+250 *мг/л* $NaNO_2$, когда отношение площади металла в зазоре к площади металла в объеме равно 30 : 30 *см*² (т. е. $S_1 : S_2 = 1 : 1$). Температура 30° С. *4* — скорость коррозии при $S_1 : S_2 = 1 : 5$ (обозначения см. рис. 1)

На рис. 2 представлены результаты испытаний железа в той же коррозионной среде, когда металл, находящийся в зазоре, контактирует с металлом, омываемым электролитом. Отношение поверхности металла в зазоре к поверхности металла, омываемой электролитом, было взято равным единице ($S_1: S_2 = 1 : 1$). Из рисунка видно, что в этом случае общие коррозионные потери и интенсивность коррозии имеют максимум при зазорах 0,35—0,45 *мм*, причем наличие поверхности металла, омываемой электролитом, ведет к увеличению абсолютных величин коррозионных потерь и интенсивности коррозии железа в зазорах. При зазоре 0,45 *мм* коррозионные потери железа, находящегося только в зазоре, составили $10 \cdot 10^{-6}$ и интенсивность —$100 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*, а железо, имеющее контакт с поверхностью металла, омываемой электролитом, имеет эти величины соответственно равными $50 \cdot 10^{-6}$ и $130 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Дальнейшее увеличение поверхности металла, омываемой электролитом, также ведет к возрастанию коррозионных потерь металла в зазоре. Так, скорость коррозии железа в зазоре 0,15 *мм* при $S_1 : S_2 = 1 : 1$ равна $37 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*, а при $S_1: S_2 = 1 : 5$ (т. е. при увеличении поверхности, омываемой электролитом в 5 раз) она равна $47 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*.

Возрастание концентрации нитрита натрия в коррозионной среде приводит к сокращению коррозионных поражений железа, находящегося в зазорах. При концентрации 0,5 *г/л* $NaNO_2$ коррозионные поражения железа возникают только при зазорах, меньших 0,25 *мм* (рис. 3, кривая *2*). Максимум интенсивности коррозии железа сдвигается в сторону более узких зазоров и уменьшается по абсолютной величине. Если при концентрации нитрита натрия 0,25 *г/л* максимум интенсивности коррозии наблюдался при зазоре 0,45 *мм* и был равен $130 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*, то при концентрации нитрита натрия 0,50 *г/л* максимум интенсивности наблюдается при

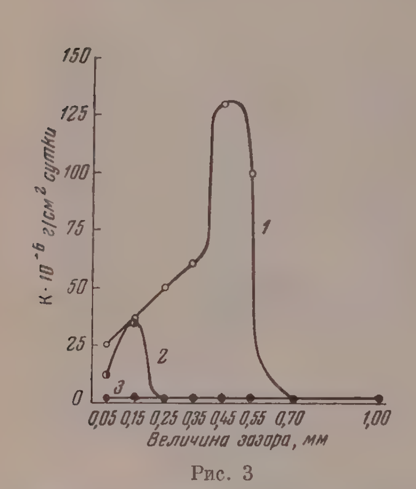


Рис. 3

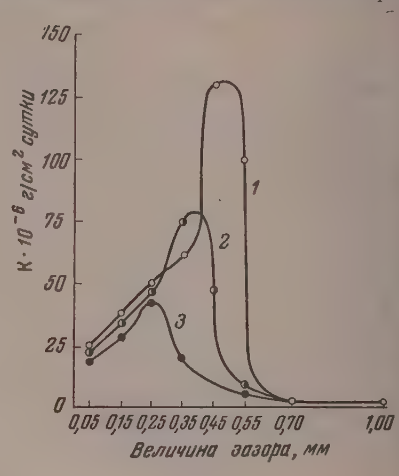


Рис. 4

Рис. 3. Интенсивность коррозии железа в зазорах при разных концентрациях $NaNO_2$ в исходном электролите при $S_1 : S_2 = 1 : 1$. Температура 30° С. Концентрация $NaNO_2$ *1*—250 *мг/л*; *2*—500 *мг/л*; *3*—2000 *мг/л*

Рис. 4. Интенсивность коррозии железа в зазорах при разных температурах в электролите состава 30 *мг/л* $NaCl$ + 70 *мг/л* Na_2SO_4 + 250 *мг/л* $NaNO_2$, при $S_1 : S_2 = 1 : 1$. *1*—30° С; *2*—20° С; *3*—150° С

зазоре 0,15 *мм* и равен $35 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. Подавить полностью коррозию железа в зазоре 0,05 *мм* можно только при концентрации нитрита натрия, равной 2,0 *г/л*.

Изучение влияния температурного фактора на коррозионное поведение железа показало, что с увеличением температуры скорость коррозии и интенсивность коррозии железа в зазорах значительно возрастают. На рис. 4 даны результаты коррозионных испытаний железа в зазорах при температурах 15, 20, 30°С, когда отношение поверхности металла в зазоре к поверхности металла в объеме электролита равно единице. Увеличение температуры ведет к возникновению коррозионных разрушений при более широких зазорах, а также ведет к увеличению абсолютных значений коррозионных потерь и интенсивности коррозии, при этом максимальные значения этих величин с повышением температуры сдвигаются в сторону более широких зазоров. При температуре 15°С максимальная интенсивность коррозии железа равна $40 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*, при температуре 20°С она равна $79 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* и при 30°С ее величина достигает значения $130 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*. В первом случае максимальная интенсивность наблюдается при зазоре 0,25 *мм*, во втором случае — при зазоре 0,40 *мм*, а в третьем случае — при зазоре 0,45 *мм*.

Изучение необратимых потенциалов железа, находящегося в зазорах, в растворе нитрита натрия (0,25 *г/л*) показано на рис. 5, из которого видно, что в начальный период времени потенциалы железа в зазорах и потен-

алы железа в объеме электролита одинаковы. Через 1—2 суток железо, ходящееся в узких зазорах, начинает постепенно приобретать более отщательные значения потенциала. По истечении 20—30 суток потенциал елеза в зазорах 0,05—0,15 *мм* равен — 0,30 V, а потенциал железа, омыемого электролитом, равен + 0,25 V. Следовательно, разность потенциаов между железом в узких зазорах и железом в объеме электролита доигает 0,55 V. Это создает условия для возникновения коррозионных

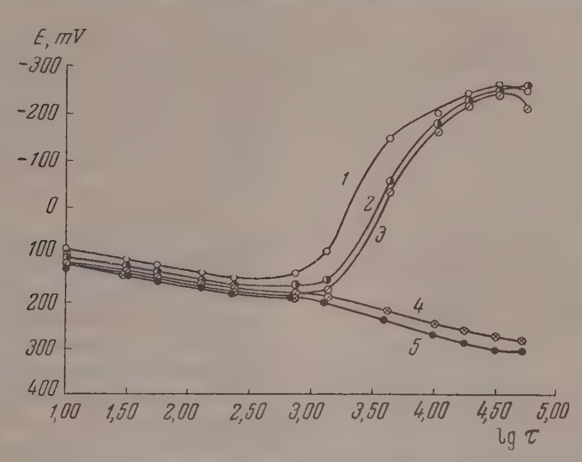


Рис. 5. Необратимые потенциалы железа, находящегося в зазорах, в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4 + 250 *мг/л* $NaNO_2$. Температура 15° C (τ — минуты). Потенциалы железа в зазоре: *1*—0,05 *мм*; *2*—0,15 *мм*; *3*—0,25 *мм*; *4*—1,00 *мм*; *5* — потенциалы железа в объеме электролита

макропар: металл в зазоре — металл в объеме электролита. Изменение силы тока такой пары при зазоре 0,15 *мм* и $S_1:S_2 = 1:1$ показано на рис. 6. Ток этой пары измерен при помощи прибора с «нулевым сопротивлением» (4). Анод такой пары находится в зазоре. Вначале между железом в зазоре и железом в объеме электролита протекал крайне незначительный ток (0,5 μA), но затем он постепенно рос и достиг величины 14 μA, после этого наблюдалось некоторое уменьшение тока. На металле, омываемом электролитом, этот ток распределяется примерно равномерно. Распределение же тока на металле, находящемся в зазоре, было изучено на специальном образце, который был изготовлен из изолированных друг от друга металлических пластинок. Было найдено, что в исходном электролите, содержащем 250 *мг/л* $NaNO_2$, весь анодный ток на металле в зазоре 0,05—0,35 *мм* сосредотачивается на поверхности металла, расположенной не глубже 5 *мм* от начала зазора. Следовательно, коррозионные потери, обусловленные работой этих коррозионных пар, тоже сосредотачиваются непосредственно у начала зазора при поражении всей поверхности металла или у края язвы, обращенного к началу зазора, при язвенном разрушении.

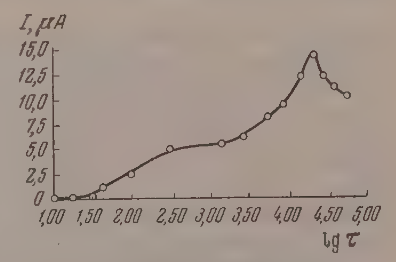


Рис. 6. Изменение силы тока коррозионной макропары железо в зазоре 0,15 *мм* — железо в объеме, во времени (τ — минуты). Состав электролита 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4 + 250 *мг/л* $NaNO_2$. S_1: S_2 = 1 : 1. Температура 15° C

На рис. 7 дана реальная поляризационная диаграмма коррозионной макропары железо в зазоре 0,15 *мм* — железо в объеме электролита при отношении поверхностей анода и катода, равной 30 : 30 *см*². Сила тока данной макропары была равна 13,2 μA.

Кривая *1* показывает изменение потенциала железа, находящегося в объеме электролита, при катодной поляризации; кривые *2* и *3* являются кривыми изменения потенциалов железа в зазоре на расстоянии 2 *мм* и 6÷25 *мм* от начала зазора при анодной поляризации. Ввиду того что анодный ток на металле в зазоре сосредотачивается у самого начала зазора, значительная анодная поляризация наблюдается только на железе, находящемся у начала зазора. Графический расчет показал, что анодный контроль этой коррозионной пары равен примерно 60%, а катодный контроль равен примерно 40%. Омический контроль составляет небольшую величину, которую графически определить трудно. Омическое сопротивление между катодом (металл в объеме 30 *см*²) и анодом [2·(3×0,5) *см*² — часть поверхности металла, находящегося непосредственно у начала зазора] было измерено при помощи переменного тока и оказалось равным 125 Ω. Падение потенциала на таком сопротивлении при силе тока в 13,2 μA равно 1,7 mV, что составляет от 550 mV всего лишь 0,3%.

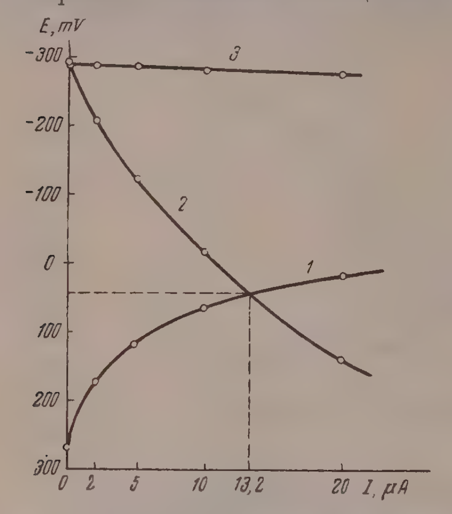


Рис. 7. Реальная коррозионная диаграмма коррозионной макропары железо в зазоре 0,15 *мм* — железо в объеме при S_1: S_2= 1 : 1. Состав электролита 30 *мг/л* NaCl + + 70 *мг/л* Na_2SO_4+250 *мг/л* $NaNO_2$. Температура 15° С. *1* — катодная поляризационная кривая; *2*, *3*— анодные поляризационные кривые, снятые на металле в зазор на расстоянии 2 *мм* и 6÷25 *мм* от начала зазора

Влияние ортофосфата натрия. Для исследования был взят двузамещенный ортофосфат натрия Na_2HPO_4. Он является анодным замедлителем коррозии, но в отличие от нитрита натрия не имеет окислительных свойств. Введение ортофосфата в коррозионную среду в количестве, недостаточном для полного подавления коррозии железа, вызывает местные разрушения и ведет к увеличению интенсивности коррозии. Наличие в исходном электролите 2,0 *г/л* ортофосфата вызывает снижение общих коррозионных потерь, но увеличивает интенсивность коррозии до 500·10⁻⁶ *г/см² сутки*. Увеличение концентрации ортофосфата до 3,75—4,00 *г/л* полностью предохраняет железо от коррозионных разрушений.

На рис. 8 представлены результаты коррозионных испытаний железа, нахсдящегося в зазорах, в исходном электролите с добавкой 2,0 *г/л* ортофосфата. Из этого рисунка видно, что коррозионные потери железа невелики и не превышают $16\cdot10^{-6}$ *г/см² сутки*. Интенсивность коррозии железа с уменьшением зазора падает, так как с уменьшением зазора сильно возрастает площадь металла, подвергающаяся коррозии. При зазоре 1,00 *мм* интенсивность коррозии железа равна интенсивности коррозии железа, которое находится в объеме электролита. Коррозионные потери железа, находящегося в зазоре, при наличии контакта с металлом, омываемым электролитом, возрастают и при $S_1 : S_2 = 1 : 1$ достигают $40\cdot10^{-6}$ *г/см² сутки* (рис. 9), однако интенсивность коррозии железа в зазоре в этом случае оказывается меньше. Ее значение при зазоре 1,00 *мм* равно $240\cdot10^{-6}$ *г/см² сутки*.

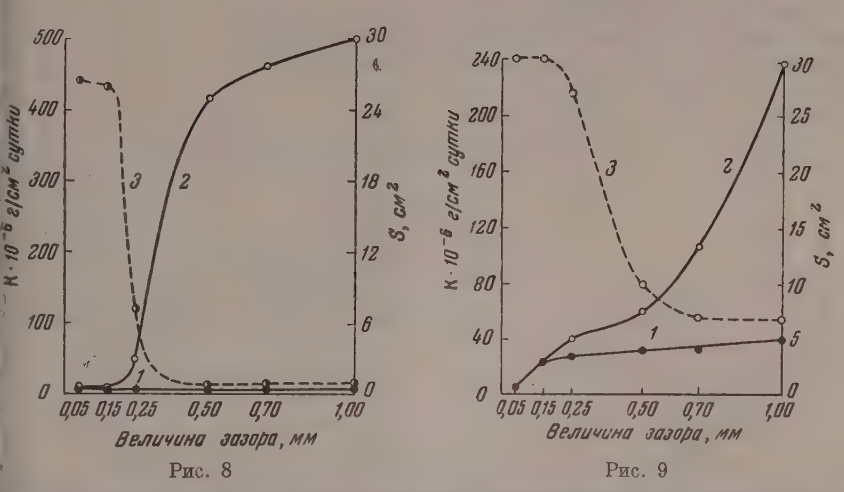


Рис. 8

Рис. 9

ис. 8. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади оражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Ia_2SO_4+2000 *мг/л* Na_2HPO_4, когда железо полностью находится в зазоре. Температура 20° С (обозначения см. рис. 1)

'ис. 9. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади оражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Ia_2SO_4+2000 *мг/л* Na_2HPO_4 при $S_1 : S_2$= 1 : 1. Температура 20° С (обозначения см. рис. 1)

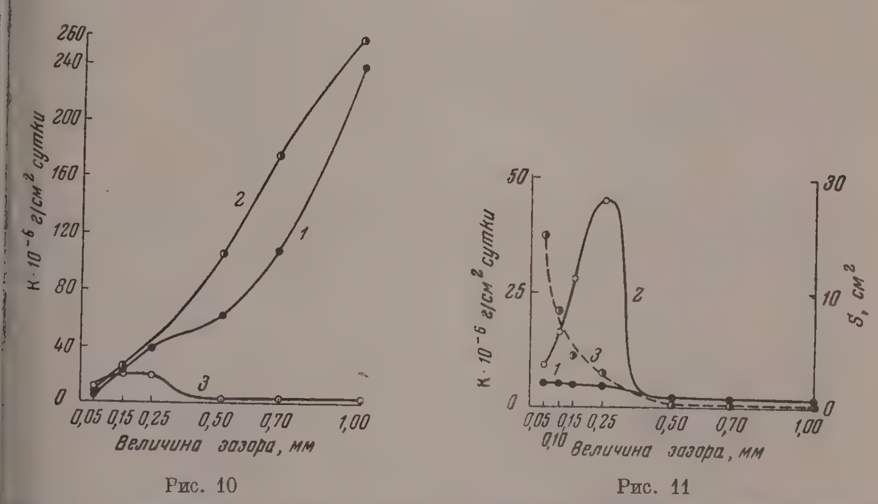


Рис. 10

Рис. 11

Рис. 10. Интенсивность коррозии железа в зазорах при разных концентрациях Na_2HPO_4 в исходном электролите при $S_1 : S_2$= 1 : 1. Температура 20° С (обозначения см. рис. 3)

Рис. 11. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади поражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4+1000 *мг/л* $K_2Cr_2O_7$, когда железо полностью находится в зазоре. Температура 20° С (обозначения см. рис. 1)

Увеличение концентрации ортофосфата ведет к уменьшению коррозионных потерь железа, находящегося в зазорах. На рис. 10 показано коррозионное поведение железа в зазорах при $S_1 : S_2 = 1 : 1$ в растворах, содержащих различные количества ортофосфата натрия. Наличие 6,0 *г/л* ортофосфата натрия в исходном электролите предупреждает местное разрушение железа в зазорах до 0,25 *мм*. Железо в зазорах 0,05—0,25 *мм* при этой концентрации корродирует равномерно по всей поверхности. Подавить такое коррозионное разрушение железа в зазоре 0,05 *мм* удалось при концентрации ортофосфата в 30,0 *г/л*.

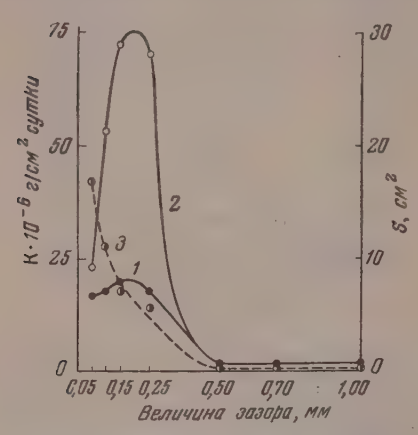


Рис. 12. Зависимость общих коррозионных потерь, интенсивности коррозии и площади поражения железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4 + 1000 *мг/л* $K_2Cr_2O_7$ при $S_1 : S_2 = 1 : 1$. Температура 20° С (обозначения см. рис. 1)

Электрохимическое поведение железа, находящегося в зазоре, в растворах ортофосфата аналогично поведению железа в растворах нитрита натрия. Потенциалы железа в узких зазорах с течением времени разблагораживаются и приобретают значения, равные — 0,5 V, потенциалы в объеме электролита равны + 0,05V (при 2 *г/л* Na_2HPO_4), + 0,15V (при 4 *г/л* Na_2HPO_4) и + 0,25 V по водородной шкале (при 6 *г/л* Na_2HPO_4). Это создает условия для возникновения коррозионных макропар металл в зазоре — металл в объеме электролита.

Влияние бихромата калия. Бихроматы являются смешенными замедлителями коррозии, защитное действие которых объясняется торможением анодных и катодных процессов [3]. Особенно сильно тормозится анодный процесс. Введение бихромата в коррозионную среду в количестве, которое недостаточно для полного подавления коррозии железа, вызывает локализацию коррозионного разрушения и увеличение интенсивности коррозии.

На рис. 11, 12 показано коррозионное поведение железа в исходном электролите, содержащем 1,0 *г/л* бихромата калия. Такая концентрация бихромата полностью подавляет коррозию железа, свободно омываемого электролитом, но на железе, находящемся в узких зазорах, наблюдаются язвенные разрушения. С уменьшением ширины зазора площадь поражения железа в зазоре возрастает. Максимум интенсивности коррозии железа в зазоре при данной концентрации бихромата наблюдается в зазоре 0,25 *мм*, его значение равно $75 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки*, когда металл в зазоре имеет электрический контакт с металлом в объеме электролита, и $45 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* при отсутствии такого контакта.

Электрохимические измерения показали, что разность потенциалов железа в зазоре 0,05 *мм* и железа в объеме электролита достигает 0,3 V.

Предотвратить коррозию железа в зазоре 0,05 *мм* удалось только при концентрации замедлителя, равной 6,0 *г/л*.

Влияние сульфата цинка. Сульфат цинка в используемой нами коррозионной среде является катодным замедлителем коррозии, защитное действие которого обусловлено только торможением катодного процесса [5]. Мы изучили коррозионное поведение железа в зазорах разной величины в исходном электролите с добавкой 2,0 *г/л* сульфата цинка (рис. 13). При такой концентрации замедлителя скорость коррозии железа в объеме электролита уменьшается до величины $64 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* против $129 \cdot 10^{-6}$ *г/см² сутки* в исходном электролите. Коррозия не носила яз

венного характера и уменьшилась до 7—22·10^{-6} *г/см² сутки*, (кривая *1*) в зависимости от величины зазора. С увеличением ширины зазора происходит возрастание скорости коррозии. Наличие контакта с металлом, свободно омываемым электролитом, не изменяет скорости коррозии железа в зазорах (кривая *2*). Скорость коррозии железа, свободно омываемого

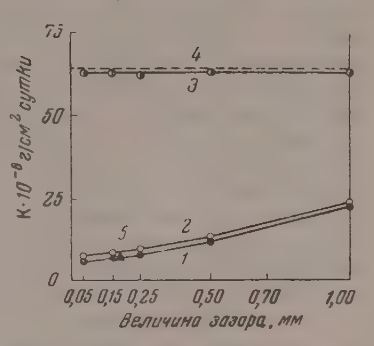


Рис. 13. Зависимость общих коррозионных потерь железа от величины зазора в электролите состава 30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4 +2000 *мг/л* $ZnSO_4$. Температура 20° С. *1* — коррозия железа в зазорах, находящегося только в зазорах; *2* — коррозия железа в зазорах при $S_1 : S_2 = 1 : 1$; *3* — коррозия железа в объеме при $S_1 : S_2 = 1 : 1$; *4* — коррозия отдельного образца; *5* — коррозия железа в зазоре при $S_1 : S_2 = 1 : 5$

электролитом и имеющего контакт с железом в зазоре, представлена на рис. 13 кривой *3*, а кривая *4* указывает на величину скорости коррозии железа в объеме электролита, но без такого контакта. Из рассмотрения рисунка вытекает, что контакт с металлом в зазоре не оказывает никакого влияния на скорость коррозии металла в объеме электролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Рассмотрение экспериментального материала позволяет сделать вывод, что замедлители коррозии по влиянию на коррозионную стойкость железа в узких зазорах могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся замедлители коррозии, которые при определенных концентрациях вызывают сильную коррозию железа в узких зазорах. Эта коррозия часто носит язвенный характер и имеет высокую интенсивность. Такими замедлителями являются анодные замедлители типа нитрита натрия и ортофосфата натрия и смешанные замедлители типа бихромата калия.

Ко второй группе относятся замедлители, которые не вызывают усиленной коррозии железа, находящегося в узком зазоре. Такими замедлителями являются катодные замедлители типа сульфата цинка.

Разберем механизм коррозионного разрушения железа, находящегося в зазорах, в присутствии замедлителей первой и второй группы.

М е х а н и з м «щ е л е в о й к о р р о з и и» ж е л е з а в р а с т в о р а х з а м е д л и т е л е й п е р в о й г р у п п ы. Коррозия железа, находящегося в зазоре, в начальный период времени после погружения его в коррозионную среду, содержащую замедлитель коррозии в количестве, достаточном, чтобы подавить коррозию железа в объеме, тоже практически подавлена. Об этом говорят результаты измерений необратимых потенциалов железа в зазорах, показанные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что в течение 1—2 суток железо в зазорах и в объеме электролита находится в пассивном состоянии. Потенциалы железа в зазорах и в объеме сдвинуты в положительную сторону и одинаковы. Только по истечении некоторого времени железо, находящееся в более тонких зазорах, начинает разблагораживаться, и на его поверхности возникают коррозионные язвы. Это происходит потому, что для поддержания пассивного состояния металла требуется непрерывное поступление замедлителя из объема к металлической поверхности. Диффузия же замедлителя к металлу, находящемуся в зазоре, затруднена, поэтому в зазоре могут создаться такие условия, при которых вследствие расхода замедлителя

его концентрация упадет до величины, соответствующей появлению местных нарушений пассивности и возникновению коррозионных язв. В тонких зазорах 0,05—0,25 *мм* коррозионное разрушение часто охватывает всю поверхность железа, находящуюся в зазоре, так как в этих случаях особенно сильно затруднена диффузия замедлителя в зазор из-за их небольшой ширины. В более широких зазорах, где диффузия в зазор облегчается, более часто встречаются местные разрушения. И, наконец, может быть случай, когда зазор достигает такой величины, при которой диффузия замедлителя в зазор настолько облегчается, что условия для нарушения первоначального пассивного состояния железа не возникают. Следовательно, чем тоньше зазор, тем больше вероятность коррозионного разрушения железа в нем, что находится в полном соответствии с работами Пирса и Эванса [6]. Однако площадь коррозионного поражения железа уменьшается с увеличением зазора, поэтому интенсивность коррозии возрастает с увеличением ширины зазора до определенного предела, и потом вследствие значительного облегчения доступа замедлителя в зазор коррозионные поражения совсем исчезают. Все выше перечисленное обуславливает наличие максимума интенсивности коррозии железа при определенном зазоре для каждой концентрации замедлителя, а не в наиболее узком зазоре, как это раньше предполагалось.

При изучении случая, когда металл в зазоре имеет контакт с металлом, находящимся в объеме электролита, необходимо принимать во внимание работу коррозионных макропар металл в зазоре — металл в объеме электролита. Анодом в таких парах служит металл, находящийся в узком зазоре, так как он находится в активном состоянии. Катодом работает металл, свободно омываемый электролитом. Работа этих пар увеличивает коррозионные потери железа в зазорах, а также ведет к увеличению интенсивности коррозии. Исключение представляет только ортофосфат. В растворах ортофосфата наличие поверхности железа, омываемой электролитом, ведет только к увеличению коррозионных потерь, а интенсивность коррозии падает. Это происходит вследствие того, что продукты коррозии в этих растворах имеют большой объем, они быстро заполняют объем зазора и еще больше затрудняют доступ замедлителя. Это способствует нарушению пассивного состояния на новых участках поверхности металла. Увеличение площади поражения металла в зазоре при контакте с металлом в объеме превосходит возрастание коррозионных потерь, поэтому интенсивность коррозии уменьшается.

Электрохимические исследования коррозионных макропар показали, что разность электродных потенциалов железа в объеме и в зазоре равна 0,30—0,55 V. Это, казалось бы, создает условия для возникновения коррозионных макропар с большой силой тока. Однако сила тока таких макропар, как было показано выше, не превышает 15—20μA при отношении площадей анода и катода 30 : 30 *см*². Ток коррозионной пары в условиях наших опытов (т. е. при параллельном расположении анода и катода (равномерно распределяется по катоду (металл в объеме), а на аноде (металл в зазоре) сосредотачивается на узкой полоске металла (не более 5 *мм*) в начале зазора. Остальная площадь металла остается инертной. Сосредоточение анодного тока на небольшой площади приводит к сильной поляризации анода. Сделанный выше расчет указывает, что анодный контроль макропары в электролите, содержащем 0,25 *г/л* $NaNO_2$, равен 60%. Катодный контроль этой макропары при площади катода 30 *см*² равен 40%. Омический контроль невелик (не более 0,3%) и практически в данном случае может не учитываться. Таким образом, несмотря на то, что общее омическое сопротивление электролита между металлом в зазоре и металлом в объеме электролита может достигать 1000 Ω, процент омического контроля коррозионной пары остается незначительным, так как для работы коррозионной пары имеет значение не общее омическое сопротивление, а сопротивление между катодом (металл в объеме) и анодом (металл,

расположенный у самого начала зазора). Это сопротивление невелико (не более 125 Ω), и при малых силах тока оно не играет большой роли при работе коррозионных пар.

Влияние температурного фактора на коррозионную стойкость железа, находящегося в зазорах, в растворах замедлителей коррозии сказывается по двум путям. Увеличение температуры ведет к увеличению концентрации замедлителя, которая требуется для полного подавления коррозии железа [3]. Это особенно относится к замедлителям, имеющим окислительные свойства, так как при повышенных температурах они могут выступать в качестве катодных деполяризаторов. Кроме того, повышение температуры вызывает облегчение диффузии замедлителя в зазор. Опытные данные указывают, что увеличение скорости диффузии замедлителя в зазор с повышением температуры не обеспечивает такой концентрации замедлителя в зазоре, которая могла бы подавить коррозию или хотя бы уменьшить ее. Наоборот, с повышением температуры коррозионные разрушения железа в зазорах значительно возрастают (рис. 4). Помимо этого, с повышением температуры коррозионные разрушения железа возникают в более широких зазорах, т. е. влияние первого фактора преобладает над вторым.

Механизм «щелевой коррозии» железа в растворах замедлителей второй группы. Замедлители второй группы такие, как сульфат цинка, при малых концентрациях не вызывают усиленных местных разрушений железа, поэтому железо в зазорах, к которому доступ замедлителя из общего объема электролита затруднен, не подвергается усиленному разрушению. Эти замедлители не вызывают пассивного состояния железа; следовательно, возможность возникновения активно-пассивных коррозионных пар исключается. «Щелевая коррозия» железа в электролитах, содержащих такие замедлители, протекает по тому же типу, как и в хлористых растворах, который был нами ранее рассмотрен [2]. Скорость коррозии железа в узких зазорах меньше, чем в объеме электролита, так как диффузия кислорода в зазор затруднена, а коррозия железа в этих растворах протекает исключительно с кислородной деполяризацией (рис. 13, кривая *1*). Наличие контакта с металлом, свободно омываемым электролитом, ведет к увеличению скорости коррозии железа в хлористых и сульфатных растворах, а в определенных условиях может повести к сосредоточению коррозионных потерь на железе в зазоре (при интенсивной аэрации). Это происходит в результате возникновения пар дифференциальной аэрации. В присутствии сульфата цинка такого увеличения скорости коррозии железа в зазоре при наличии контакта с железом, омываемым электролитом, не имеется, так как возникающие пары дифференциальной аэрации малоэффективны из-за торможения катодного процесса сульфатом цинка (кривая *2*). Следовательно, наличие в коррозионной среде замедлителей второй группы не только не вызывает усиленной коррозии железа в зазорах, но и уменьшает коррозионные потери, которые могли бы быть в данной коррозионной среде без замедлителя коррозии. Такое уменьшение обусловлено торможением работы коррозионных микропар железа замедлителем коррозии, который диффундирует в зазор, а также малой эффективностью работы пар дифференциальной аэрации.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое изучение коррозионного поведения железа, находящегося в зазорах различной ширины, в электролите, имитирующем речную воду, с добавками наиболее типичных замедлителей коррозии $NaNO_2$, Na_2HPO_4, $K_2Cr_2O_7$ и $ZnSO_4$. Найдено, что эти замедлители коррозии могут быть разделены на две группы. Замедлители первой группы $NaNO_2$, Na_2HPO_4 и $K_2Cr_2O_7$ вызывают усиленную коррозию железа

в зазорах, а замедлители второй группы типа $ZnSO_4$ не обуславливают такой коррозии.

2. Показано, что для предотвращения усиленной коррозии железа в узких зазорах требуются такие концентрации замедлителей, которые превосходят концентрацию замедлителей, необходимых для подавления коррозии железа в объеме, в 4—6 раз.

3. На основе коррозионных опытов установлено, что в электролите, содержащем анодные и смешанные замедлители (замедлители первой группы), вероятность возникновения усиленной коррозии железа возрастает в более узких зазорах, а максимальная величина коррозионных потерь и максимальная интенсивность коррозии наблюдаются не при минимальном зазоре, как это ожидалось, а при определенной величине зазора для каждой концентрации замедлителя и для каждой температуры.

4. Изучена работа активно-пассивных коррозионных макропар металл в зазоре — металл в объеме, и показано, что эти пары работают с анодно-катодным контролем. Омический контроль невелик.

5. На основе исследования коррозионного и электрохимического поведения железа в зазорах вскрыт механизм «щелевой коррозии» железа в растворах анодных, смешанных и катодных замедлителей. Усиленное коррозионное разрушение железа, находящегося в зазорах, в растворах анодных и смешанных замедлителей происходит в результате затрудненного доступа замедлителя в зазор. Это разрушение усиливается за счет возникновения активно-пассивных макропар. В растворах катодных замедлителей коррозия железа в зазорах невелика вследствие малой эффективности работы коррозионных микропар (затруднен доступ кислорода) и торможения замедлителем катодного процесса пары дифференциальной аэрации железо в зазоре — железо в объеме.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
20.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозия металлов, сб. 1, Госхимиздат, 1952, стр. 52, 69.
2. И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Журн. физ. химии, 30, 12, 1956.
3. И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд-во АН СССР, 1953.
4. M. J. Pryor a. M. J. Cohen, Journ. Electrochem, Soc., 100, 203, 1953.
5. Н. Д. Томашев. Коррозия металлов с кислородной диполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
6. A. M. Peers a. U. R. Evans, Journ. Chem. Soc., 1093, 1953.

„CREVICE CORROSION" OF IRON IN SOLUTIONS OF CORROSION INHIBITORS

I. L. Rosenfeld, I. K. Marshakov (Moscow)

Summary

An investigation has been made of the corrosion stability of iron crevices of various width in electrolytes containing the inhibitors $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, Na_2HPO_4 and $ZnSO_4$. Maximum corrosion was observed not at the crevices of minimal width, as expected, but at intermediate values, determined by the temperature, inhibitor concentration and other factors. On the basis of the corrosion and electrochemical studies, the mechanism has been elucidated of the „crevice corrosion" of iron in the above mentioned solutions.

ИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОСТИ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

С. П. Детков

Определение упругости паров динамическим методом основано на изнении скорости перегонки (сублимации) вещества при переходе точки пения. Образец во время опыта непрерывно и возможно равномерно гревается; давление инертного газа постоянно, или, наоборот, темперара постоянна, а давление непрерывно уменьшается [1].

Динамический метод почти не разработан теоретически. Некоторые числения мы встретили только у Фишера [2].

Дитчбурн и Гилмор [3] в своей обзорной статье подвергают метод острой критике. и ставят под сомнение резкость проявления точки кипения. Действительно, при растрении некоторых работ [2, 4—7] перегиб на кривой скорости перегонки весьма славыражен, хотя применялись большие скорости нагрева (до 20 град./мин). С другой роны, ряд авторов добился в своих работах достаточно резко выраженных точек пения [1,8]. Тем не менее в литературе нами не было найдено работ с применением намического метода после 1934 г. Это говорит о том, что он фактически был оставлен. ичина, по-видимому, лежит в неустойчивости получаемых результатов, что, в свою редь, является прямым следствием недостаточно развитой теории. Кроме того, с появнием и развитием метода испарения с открытой поверхности (метод Лэнгмюра [9—14], орый имеет верхний предел по давлению 10^{-2}—10^{-1} *мм* рт. ст., результаты, полученэкстраполяцией данных этого метода на более высокое давление, оказываются час не менее точными, чем непосредственное определение упругости паров диначеским методом с пружинными весами [15,16].

В недавно опубликованном сообщении М. В. Смирнова и С. П. Деткова [17] описается определение упругости паров цинка динамическим методом, в котором скоть перегонки определялась при помощи радиоактивного изотопа Zn^{65}. Результаты й работы дают основание утверждать, что динамический метод с применением радиотивных изотопов довольно прост и не уступает по точности лучшим статическим тодам.

В настоящей работе будут рассмотрены теоретические основы динамиского метода определения упругости паров металлов, роль диафрагмы пути потока пара и возможности метода с использованием материалов, лученных в вышеупомянутой работе [17].

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОСТИ ПАРОВ МЕТАЛЛОВ

Следует отметить отличительную особенность кипения металлов от пения обычных жидкостей. Если кипение, например, воды можно метить по образованию пузырьков в объеме жидкости, то кипение металв по внешнему виду ничем не отличается от испарения. Образованию зырьков пара в объеме мешает большое гидростатическое давление таллов по сравнению с давлением газа над поверхностью и хорошая тепопроводность металлов, передающая все тепло нагрева открытой поверхсти, где и происходит парообразование. Это отличие показывается расгом и отмечается многими авторами* [18—21]. Убедительна в этом

* Исключение может составить металл с растворенными в нем газами. Гринвуд 3] определял точку кипения металлов в вакууме визуально. При этом положение зависело от рода инертного газа, пористости тигля и т. д. По-видимому, такое «кипее» металла подобно кипению стали в сталеплавильной ванне. В некоторый момент мма парциальных давлений паров металла и растворенных газов становится больше ешнего давления, тогда наступает образование пузырьков газа. В дальнейшем мы дем рассматривать кипение чистого металла без растворенных газов.

отношении недавно прошедшая дискуссия [22] по поводу работы Россман и Ярвуда, допустивших в своей теории возможность образования пузырь ков пара в глубине металла при испарении его в вакууме. Указанная осо бенность металлов должна привести к другому характеру изменени скорости перегонки металла при переходе точки кипения, нежели дл жидкостей с пузырьковым кипением, что существенно для динамическо метода.

Как уже отмечалось ранее, динамический метод основан на изменени скорости перегонки при переходе точки кипения. Общая скорость пр цесса перегонки может определяться одной из следующих, последовател но идущих стадий:

1. Подвод тепла к поверхности испарения — теплоподвод.

2. Переход молекул вещества с поверхности испарения в газовую фазу — парообразование.

3. Диффузия молекул пара от поверхности испарения к поверхнос конденсации в среде инертного газа.

При этом предполагается, что конденсация проходит без кинетич ских затруднений, что вполне допустимо, если соотношение между повер ностью конденсации и поверхностью испарения, а также теплоотвод в ко денсаторе можно сколь угодно увеличивать.

Рассмотрим по порядку скорости каждой стадии в отдельности.

Для скорости перегонки, ограниченной только теплоподводом, мож написать:

$$G = \frac{Q'}{q} = \frac{k_1 (T - T_S)}{q},$$

где G — скорость перегонки, *г/сек*; Q' — затраченное на испарение тепл *кал/сек*; T_S — температура поверхности испарения; T — температура сло материала, нагревающих металл; k_1 — постоянная, *кал/град · се* q — удельная теплота парообразования, *кал/г*.

Общее количество подведенного тепла выразится

$$Q = k_1 (T - T_S) + mck_T; \quad k_T = \frac{\Delta T}{\Delta \tau},$$

где Q — общий подвод тепла к образцу, *кал/сек*; m — масса металла, C — теплоемкость, *кал/г·град*; k_T — средняя скорость нагрева, град./сек ΔT — изменение температуры металла; $\Delta\tau$ — изменение времени опыта

Согласно (1) и (2)

$$Q = qG + mck_T.$$

Критерием лимитирования общей скорости перегонки стадией тепл подвода является изменение величины T_S (температуры поверхнос испарения) при изменении общего подвода тепла Q. Постоянное знач ние T_S в процессе испарения при увеличении Q безусловно ук зывает на то, что теплоподвод лимитирует общую скорость. Перейд к стадии парообразования.

Скорость парообразования вычисляется по известной формуле Лэн мюра [9]

$$G = \alpha p_S \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

где G — скорость парообразования, *г/см²сек*; α — коэффициент испарен (безразмерная величина); p_S — давление насыщенных паров, *дин/см²*; M молекулярный вес; R — универсальная газовая постоянная, эр град·моль; T — абсолютная температура.

Формула отображает кинетические затруднения при переходе вещест из жидкого или твердого агрегатного состояния в газ.

Скорость парообразования даже при давлении насыщенных паров шь в несколько *мм* рт. ст. становится больше, чем скорость перегонки крупных промышленных агрегатах.

Простой расчет показывает, что для полного обеспечения теплом парообразования из образца цинка, например при 10 *мм* рт. ст. ($G = 9{,}6$ *г/см² сек*), ебуется создать в направлении теплоподвода градиент температуры 270 *град/см*.

Следовательно, в динамическом методе при измерении упругости паров лее чем несколько *мм* рт ст., стадия парообразования не может ограчивать процесс отгонки в целом.

В связи с этим появляется определенное представление состава газого слоя у поверхности испарения. Он насыщен молекулами пара. Гавые же молекулы создают добавочное давление до общего давления в системе. Между паровой фазой и поверхностью испарения идет обмен молелами пара со скоростью, которая вычисляется по уравнению Лэнгмюра. а «лэнгмюровская скорость» такова, что скорость отбора пара, диффунирующего к конденсатору, составляет небольшую долю от нее и почти нарушает равновесие в насыщенном слое. К этой точке зрения прили Лэнгмюр [9], Гикман и Тревой [24], Престон [25].

Наконец, разберем стадию диффузии паров.

Диффузия паров в инертном газе может лимитировать перегонку до очки кипения. После начала кипения, когда давление паров металла ыравнивается с внешним давлением газовой фазы, диффузионный поок полностью переходит в общемассовый. Тогда следует принимать о внимание лишь первую стадию процесса (теплоподвод) и гидродинамиеское сопротивление на пути потока пара.

Важно отметить, что переход от диффузии ниже точки кипения к общеассовому потоку при кипении совершается постепенно и непрерывно. акая постепенность перехода является следствием обратной по отношению пару диффузии инертного газа в силу разности парциальных давлений поверхности конденсации и у поверхности испарения. Диффундирующий нертный газ создает в направлении своего движения дополнительно избыочное общее давление, которое выравнивается обратным в направлении иффузии общемассовым потоком. С учетом его Стефан дал следующую формулу для стационарной диффузии паров в покоящемся инертном газе 26].

$$G = \frac{DPMS}{RTh} \ln \frac{P - p_{к}}{P - p_{и}} \tag{5}$$

где G — скорость диффузии, *г/сек*; D — коэффициент диффузии, *см²/сек*; P — общее давление газовой фазы, *дин/см²*; S — сечение цилиндра, в котором происходит диффузия пара, *см²*; h — высота цилиндра, *см*; R — универсальная газовая постоянная, *эрг/град·моль*; M — молекулярный вес; T — абсолютная температура газа; $p_{к}$ — давление паров у поверхности конденсации; $p_{и}$ — давление паров у поверхности испарения.

Из формулы видно, что по мере приближения к точке кипения, когда $p_{и} \to P$, $G \to \infty$, т. е. скорость диффузии плавно и непрерывно увеличивается до сколь угодно большой величины и перестает лимитировать процесс. Поскольку теплоподвод ограничен, то вблизи точки кипения происходит плавный и непрерывный переход от лимитирования процесса перегонки стадией диффузии к лимитированию его стадией теплоподвода.

Приведем расчеты постепенного изменения скорости диффузии на примере испарения цинка в аргоне при постепенном приближении к точке кипения в условиях различного сечения диффундирующего потока. Принимая во внимание небольшую скорость нагрева ($k_T \approx 0{,}3$ *град/мин*), можно с известным приближением считать процесс диффузии стационарным в любой момент времени.

На рис. 1 кривые $1 \div 6$ показывают скорость диффузии цинка в аргоне в зависимости от упругости насыщенных паров при $p = 100$ *мм* рт. ст. и $T = 1100°$ К (температура газового столба). При отсутствии прямых данных коэффициент диффузии вычислен нами приблизительно по коэффициенту самодиффузии кислорода, что дает $D \approx 0{,}13$ *см²/сек* при нормальных условиях. В качестве сосуда, где диффундирует пар, выбран канал высотой $h = 1$ *см* и разным соответственно номеру кривых сечением 9,00; 6,00; 3,00; 1,50; 0,75 и 0,38 *мм²*.

Кривые диффузии ограничены сверху кривой 7, соответствующей определенному теплоподводу. В данном случае выбран теплоподвод, обеспечивающий скорость перегонки $G = 6{,}5 \cdot 10^{-7}$ *г/сек*. Для динамического метода с применением радиоактивного изотопа при медленном нагреве ($k_T \approx 0{,}3$ град/мин.) это вполне достаточная величина.

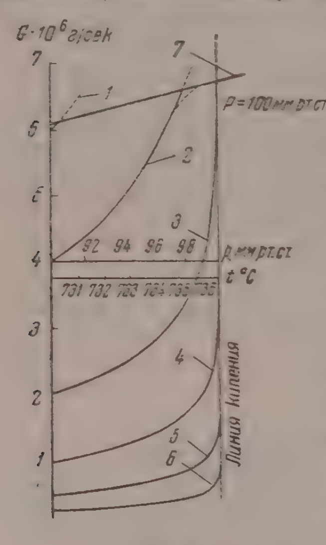


Рис. 1

Из графиков (рис. 1) видно, что кривая общей скорости перегонки вначале следует кривой диффузии, затем отходит от нее (штриховая линия от кривой 2) и плавно примыкает к кривой теплоподвода. Это является следствием того, что вблизи точек пересечения кривых диффузии и кривой теплоподвода становится заметным совместное влияние на общую скорость перегонки первой и третьей стадии.

Поскольку процесс идет во времени (при динамическом методе нагрев образца непрерывный), то на кривых скорости перегонки в зависимости от времени, переход к кривой теплоподвода будет еще более плавный. Так как часть тепла идет на нагревание образца, то оно вследствие возрастания скорости испарения все замедляется. Это равносильно постепенному (логарифмическому) увеличению на рис. 1 интервалов отсчета температуры при приближении к точке кипения. Снятие лимитирования стадии диффузии еще до начала кипения приводит к тому, что температура поверхности испарения асимптотически приближается к температуре кипения*. При этом интенсивный отвод тепла с паром увеличивает разность температур поверхности нагрева и поверхности испарения. Если пузырьки пара образуются легко, то может наступить и пузырьковое кипение жидкости в глубине ее.

При образовании пузырьков пара скорость перегонки резко меняется за счет облегчения условий теплоподвода. Теперь парообразование идет в местах непосредственного подвода тепла. Этого вполне достаточно для точного определения динамическим методом точек кипения жидкостей, образующих пузырьки пара.

Как уже отмечалось, металлы обычно кипят без образования пузырьков пара. Условия теплоподвода при этом не могут скачкообразно измениться. Мало того, поскольку лимитирование стадии диффузии снимается еще до начала кипения, то и наибольшее изменение скорости перегонки наступает до точки кипения. Здесь необходимы какие-то особые приемы повышения резкости перехода и точности наблюдения.

На рис. 1 видно, что при уменьшении сечения диффузионного потока — увеличении тем самым сопротивления диффузии и последующему ма-

* Собственно температура кипения на поверхности согласно формуле Стефана так и не достигается, если не принимать во внимание гидродинамическое сопротивление потоку пара, а скорость второй стадии считать бесконечно большой.

овому потоку — интервал кривых наибольшего изменения скорости перегонки становится ближе к истинной точке кипения и в то же время становится более узким. Таким образом дополнительное сопротивление на пути потока пара—диафрагма—является необходимым условием точности определения упругости паров металлов динамическим методом. Как будет показано, гидродинамическое сопротивление, представляемое диафрагмой, ничтожно мало, поэтому постановка ее в приборе не приведет к существенной разнице общего давления.

УЧЕТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

При рассмотрении стационарной диффузии паров в инертном газе с учетом влияния сопротивления диафрагмы возникает сложная картина. Ради простоты вместо диафрагмы возьмем тонкий длинный канал. Наличие диффузионного потока пара еще до кипения образца приводит к появлению разности общего давления на концах принятого канала вследствие внутреннего трения пара. Инертный газ остается макроскопически неподвижным. Это не значит, что источником гидродинамической потери давления является только поток пара.

Диффундирующий к поверхности инертный газ тоже испытывает трение. Возникающие потери давления при этом покрываются разностью парциальных давлений инертного газа. Вместе с тем инертный газ сносится обратно потоком пара, причем инертный газ опять испытывает внутреннее трение. Соответственно этому потери давления на трение покрываются за счет разности парциальных давлений пара.

Поскольку инертный газ макроскопически неподвижен, то

$$\Delta p' = \Delta p'',$$

где $\Delta p'$— потери давления на трение при диффузии инертного газа; $\Delta p''$— потери давления на трение при обратном сносе инертного газа.

Общие гидродинамические потери давления выразятся

$$P_{\text{пот}} = \Delta p' + \Delta p'' + \Delta P',$$

где $\Delta P'$— разность общего давления.

Наличие гидродинамического сопротивления приводит к уменьшению скорости диффузии по сравнению с вычисленной из уравнения (5); к ошибке определения общего давления над поверхностью испарения.

Для количественной оценки его влияния приведем нижеследующий расчет.

В нашем примере перегонки цинка в аргоне (кривые рис. 1) вычисленное число Рейнольдса показывает ламинарный поток. При ламинарном потоке для круглого трубопровода имеет место следующее соотношение в системе CGS [27]:

$$C = \frac{\pi}{128} \frac{d^4}{\eta h} P, \tag{6}$$

где d — диаметр канала, η — вязкость газа, C — пропускная способность (*см*^{3}/*сек*);

$$C = \frac{B}{\Delta P}; \qquad B = PV = \frac{G}{M} RT, \tag{7}$$

где ΔP — разность общего давления; V — объем прошедшего газа в секунду.

Исключая из уравнений (6) и (7) величину C, получим выражения для ΔP:

$$\Delta P = \frac{128\, RTh\eta}{\pi M P d^4} G. \tag{8}$$

В уравнении (8), если количество прошедшего газа G осставляется из потока пара, прямого и обратного «потока» инертного газа, тогда ΔP

представит общую гидродинамическую потерю давления; если принять во внимание только поток пара, тогда ΔP представит разность общего давления.

Кроме гидродинамического сопротивления вблизи точки кипения следует учесть влияние на величину G теплоподвода, что еще более усложняет расчет.

Однако порядок величины ΔP можно определить из формулы (8), принимая значение G соответственно только скорости теплоподвода, поскольку последняя в конечном счете лимитирует перегонку.

Для нашего примера перегонки цинка в аргоне с самым малым сечением канала (рис. 1, кривая *6*) имеем:

$$h = 1\ \text{см};\quad S = 0{,}38\ \text{мм}^2;\quad P = 100\ \text{мм рт. ст.};$$

$$G = 6{,}5\cdot 10^{-6}\ \text{г/сек};\quad T = 1100^\circ\,\text{K};\quad \eta = 4{,}5\cdot 10^{-4}\ \text{г/см сек}.$$

По уравнению (8) $\Delta P \approx 4\cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст.

Так как эта величина весьма мала по сравнению с парциальными давлениями паров цинка и аргона, то гидродинамическое сопротивление окажет несущественное влияние на скорость диффузии, вычисляемую согласно уравнению (5), а также на точность измерения давления при определении упругости паров.

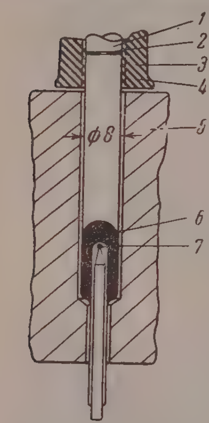
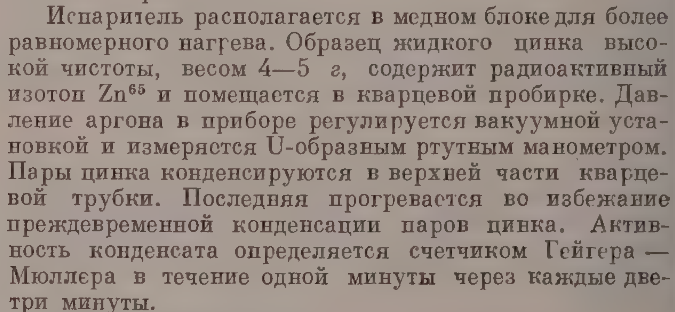


Рис. 2. *1* — трубка из кварцевого стекла; *2* — диафрагма; *3* — электронагреватель части прибора между испарителем и конденсатором; *4* — асбестовая изоляция; *5* — медный блок; *6* — жидкий цинк; *7* — спай термопары



О п ы т ы. Прибор для определения упругости паров при помощи радиоактивного изотопа подробно описан в уже упомянутой работе [17]. Поместим здесь только часть прибора — испаритель, представленный на рис. 2.

Испаритель располагается в медном блоке для более равномерного нагрева. Образец жидкого цинка высокой чистоты, весом 4—5 *г*, содержит радиоактивный изотоп Zn^{65} и помещается в кварцевой пробирке. Давление аргона в приборе регулируется вакуумной установкой и измеряется U-образным ртутным манометром. Пары цинка конденсируются в верхней части кварцевой трубки. Последняя прогревается во избежание преждевременной конденсации паров цинка. Активность конденсата определяется счетчиком Гейгера — Мюллера в течение одной минуты через каждые две-три минуты.

Можно считать, что

$$m' = k_2 N, \tag{9}$$

где m' — масса конденсата в граммах; N — активность конденсата, выраженная в имп/мин.; k_2 — коэффициент.

Для определения точки кипения строились графики $N = \varphi(\tau)$, которые должны иметь такой же вид, как и графики $m' = f(\tau)$, где τ — время от начала опыта.

Строить кривые $N = \varphi(\tau)$ гораздо удобнее, так как при определении точки кипения важна форма кривой, а для перехода от активности к массе конденсата нужны дополнительные данные. Два графика построены на рис. 3 и 4.

На оси абсцисс отмечено время в минутах от начала опыта; на оси ординат: слева — активность конденсата, справа вверху — температура (кривая *2*) и справа внизу — скорость перегонки (кривая *3*). Давление аргона в приборе 3,7 и 502,4 *мм* рт. ст. соответственно.

Точки на кривой роста активности представляют среднее из измерений

ктивности конденсата в течение минуты, поэтому ход кривой в месте резкого изменения скорости перегонки не точен. Следствием этого является неточный ход вычисленной кривой 3. Однако кривые ясно показывают, что переход от испарения к кипению совершается плавно и непрерывно, как это и следует из изложенной выше теории. Точка кипения определяется экстраполяцией кривой испарения и кривой кипения, т. е. промежуточные точки не принимаются во внимание, что делает нахождение истинной точки кипения более четким.

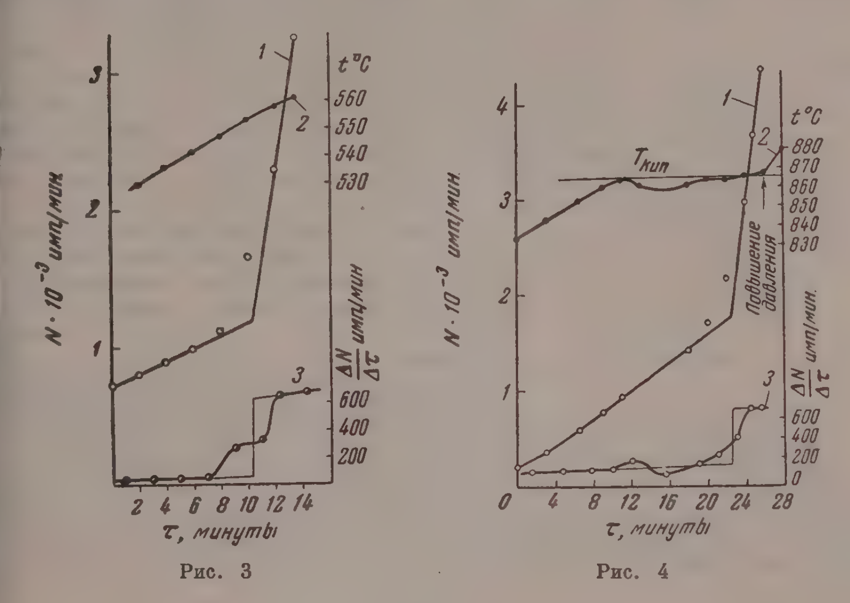


Рис. 3

Рис. 4

В отношении роли диафрагмы опыт дает следующее. Первые опыты проводились без диафрагмы, т. е. без большого сопротивления диффундирующему потоку пара. На кривой роста активности конденсата в зависимости от времени перелома не было обнаружено, хотя точка кипения была пройдена.

В одном из последующих опытов при перегреве кварцевой трубки между испарителем и конденсатором ее сплющило так, что остался лишь тонкий канал. Высокая удельная активность образца (25,4 mCu/г) позволила фиксировать скорость перегонки и при таком узком проходе для пара.

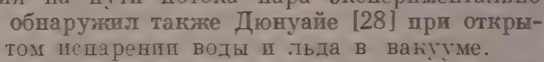
На кривых, построенных по данным этого опыта, был виден резкий излом в месте точки кипения, близкий к 90°.

12 точек кипения при различном давлении аргона, полученные в этом приборе, давали хорошее согласие с данными по упругости паров цинка, полученными другими авторами. Следовательно, естественно образовавшаяся диафрагма действительно дает точные наблюдения, а сопротивление потоку пара не вносит заметной ошибки, в полном согласии с проведенным расчетом гидродинамического сопротивления.

Между приведенными двумя крайними опытами располагаются все другие, которые проводились в приборах с диафрагмами умеренного сечения отверстия. Причем при уменьшении диаметра отверстия наблюдается все большая резкость перехода от испарения к кипению.

На рис. 3 и 4 кривые построены по данным опыта диафрагмой с сечением отверстия 8 *мм*². Плавный переход вполне очевиден. На кривых, построенных по данным опыта с сечением отверстия в диафрагме 2,5 *мм*², перегиб кривых в точке кипения не имеет уже видимого плавного перехода (рис. 5, кривые *3* и *4*)

Плавное изменение скорости перегонки вблизи точки кипения без дополнительного сопротивления на пути потока пара экспериментально



обнаружил также Дюнуайе [28] при открытом испарении воды и льда в вакууме.

Рис. 5

Кроме влияния диафрагмы важно отметить малую зависимость положения кривой накопления конденсата от величины внешнего давления.

На рис. 5, взятом из работы [17], сопоставлены кривые роста активности конденсата при различных условиях опыта.

Кривые *1* и *2* сняты в одном приборе примерно с одинаковой скоростью нагрева (0,3 град/мин), но при разных давлениях аргона: кривая *1* при 747 *мм*; кривая *2* при 3,7 *мм* рт. ст.

В данном случае обращает на себя внимание примерно одинаковое положение кривых, хотя общее давление изменилось в 200 раз. Нижеприведенный расчет показывает, что это тоже согласуется с теорией.

Скорость перегонки G (*г/сек*) отражает наклон кривых накопления активности конденсата. Пусть α° — угол наклона кривой, тогда $G = k_3 \operatorname{tg}\alpha^\circ$, где k_3 — постоянная.

В некотором удалении от точки кипения скорость перегонки (G и соответственно $\operatorname{tg}\alpha^\circ$) определяется стадией диффузии. Замечая, что коэффициент диффузии увеличивается с температурой в степени $n = {}^3/_2$, согласно уравнению (5), для соотношения тангенсов углов наклона кривых *1* и *2* до точки кипения ($\operatorname{tg}\alpha^\circ_1$ и $\operatorname{tg}\alpha^\circ_2$) можно написать:

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1^0}{\operatorname{tg}\alpha_2^0} = \frac{G_1}{G_2} = \frac{\sqrt{T_1}^2 \lg \dfrac{P_1 - P'_\text{к}}{P_1 - P''_\text{н}}}{\sqrt{T_2}^2 \lg \dfrac{P_2 - P''_\text{к}}{P_2 - P''_\text{н}}}\,. \qquad (10)$$

Принимая давление паров цинка в конденсаторе $P_\text{к} \approx 0$, получим

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1^0}{\operatorname{tg}\alpha_2^0} = \sqrt{\frac{T_1^2}{T_2^2}}\,\frac{\lg P_1 - \lg(P_1 - P'_\text{н})}{\lg P_2 - \lg(P_2 - P''_\text{н})}\,.$$

Нагрев образца в узком интервале равномерный, поэтому время опыта эквивалентно температуре образца.

Сравнивая тангенсы углов наклона на расстоянии 5° до точки кипения, получим:

$$P_1 - P'_\text{н} = 747 - 707 = 40 \text{ мм рт. ст.};$$

$$P_2 - P''_\text{н} = 3{,}7 - 3{,}61 = 0{,}09 \text{ мм рт. ст.}$$

Температура аргона $T_1 \approx 1450$°K; $T_2 \approx 850$°K.
Тогда

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1^0}{\operatorname{tg}\alpha_2^0} \approx 1{,}8.$$

На расстоянии 10 °C до точки кипения $\operatorname{tg}\alpha^\circ_1/\operatorname{tg}\alpha^\circ_2 \approx 2$.

В действительности тангенс угла наклона и увеличивается примерно в два раза.

Положение ветвей кривых после точки кипения определяет теплоподвод (грубо: скорость нагрева) и, следовательно, не зависит от давления газовой фазы.

Указанная малая зависимость скорости перегонки от внешнего давления (вблизи точки кипения) позволяет применить динамический метод определения упругости паров в широком интервале температур без смены образца и прибора.

Наконец, следует отметить влияние скорости нагрева. На рис. 5 кривая *3* снята при скорости нагрева 0,8 град./мин., а кривая *4* при скорости нагрева 0,3 град./мин.

При большей скорости нагрева излом кривой более резкий. На ветви кривой до точки кипения, где процесс лимитирует диффузионная стадия, это отражается слабо и равносильно, при увеличении скорости нагрева, уменьшению масштаба оси абсцисс при неизменной ординате.

Положение кривой после кипения зависит всецело от теплоподвода. Величина теплоподвода увеличивается при увеличении скорости нагрева в этом случае правая часть кривой располагается на графике более круто.

В заключение выражаю благодарность К. Н. Шабалину за ряд ценных указаний при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Проведено теоретическое обоснование динамического метода определения упругости паров металлов.
2. Поскольку кипение металлов в вакууме происходит без образования пузырьков, переход от диффузии пара в инертном газе к общемассовому потоку совершается плавно и непрерывно еще до начала кипения.
3. В этом случае для резкого проявления точки кипения необходимо поставить дополнительное сопротивление потоку пара — диафрагму.
4. При помощи диафрагмы можно приблизить место наибольшего изменения скорости перегонки к точке кипения и добиться вместе с тем ее резкого проявления, тогда точность динамического метода определяется уже только не зависящими от метода факторами, а именно: точностью измерения температуры металла и давления инертного газа.
5. Эксперимент показывает согласие с теорией.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
20.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Fischer u. O. Rahlfs, Zs. anogr. u.. allge. Chem., **205**, 1, 1935.
2. J. Fischer, Zs. anogr. u. allg. Chem., **219**, 367, 1934.
3. R. W. Ditchburn a. J. L. Gilmour, Rev. Mod. Phys., **13**, 310, 1941.
4. O. Ruff a. B. Bergdahl, Zs. anogr. u. allg. Chem., **106**, 76, 1919.
5. O. Ruff u. H. Hartmann, Zs. anogr. u.. allg. Chem., **133**, 29, 1924.
6. J. Fischer, Zs. anorg. u. allg. Chem., **219**, 1, 1934.
7. O. Ruff u. L. Le Boucher, Zs. anogr. u. allg. Chem., **210**, 376, 1934.
8. Leitgebel, Zs. anogr. u.. allg. Chem., **181**, 225, 1929.
9. I. Langmuir, Phys. Rev. **11**, 329, 1913.
10. H. L. Johnston a. A. L. Marschall, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 1382, 1940.
11. R. B. Holden, R. Speiser a. H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **70**, 3897, 1948.
12. А. А. Грановская и А. П. Любимов, Журн. физ. химии, **22**, 103, 1948.
13. R. Speiser, H. L. Johnston a. P. E. Blackburn, Journ. Amer. Chem. Soc, **42**, 4142, 1950.
14. J. W. Edwards, L. Herrick, H. L. Johnston a. P. E. Blackburn, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 172, 1951.
15. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев, Э. Г. Чудинов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседание отдела технических наук, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 79.

16. P. Harteck, Zs. phys. Chem., 134, 1, 1928.
17. М. В. Смирнов и С. П. Детков, ДАН, 98, 777, 1954.
18. M. J. Kroll. Met. Ind., 19, 28, 1945.
19. P. C. Carman, Trans. Farad. Soc., 44, 529, 1948.
20. J. J. Retcherman a.. L. M. Pidgeon, Can. Min. a. Met. Bull., 44, 253, 1951.
21. T. R. A. Davey, Journ. of metals, 5, 991, 1953.
22. L. Holland a. J. Varwood, Journ. Appl. Phys., 5, 411, 1954.
23. H. C. Greenwood, Proc. Roy. Soc., A82, 396, 1909; A83, 486, 1910; Zs. Electrochem., 18, 319, 1912.
24. K. C. D. Hickman a. D. J. Trevoy; Chem. Eng. Prog., 49, 105, 1953.
25. E. Preston, Trans. Farad. Soc., 29, 1188, 1933.
26. J. Stephan, Ann. d. Phys., 17, 550 1882; 41, 725, 1890.
27. А. Гутри и Р. Уокерлинг, Вакуумное оборудование и вакуумная техника, пер. с англ., М., 1951.
28. J. M. Dunoyer, C. R., Compt. rend., 235, 1027, 1952.

THE DYNAMIC METHOD OF DETERMINING METAL VAPOR PRESSURES

S. P. Detkov (*Sverdlovsk*)

Summary

In the paper a theoretical grounding is given for the dynamic method of determination of metal vapor pressure, abandoned since 1934. For liquids boiling with the formation of vapor bubbles the distillation rate increases sharply at the boiling temperature chiefly because of increased heat input. Metals boil without forming vapor bubbles; their distillation rates change smoothly and continuously on passing through the boiling point. In order that a sharper boiling point be obtained when using the dynamic method for metals an additional resistance in the form of a diaphragm should be placed in the path of the vapor stream.

The diaphragm, furthermore, brings the observed boiling point nearer to the true one; i. e., it leads to greater accuracy in the determination. Experimental results confirm the theoretical conclusions. The dynamic method of metal vapor pressure determination is not inferior to the other best methods. Its precision is limited by the errors in measuring the temperature and pressure.

СКОРОСТЬ ЗАУГЛЕРОЖИВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ДЕГИДРИРОВАНИИ н-БУТАНА

И. Я. Тюряев, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов и Е. А. Сарычева

При каталитическом дегидрировании н-бутана до н-бутилена происходит постепенное зауглероживание катализатора углистыми отложениями. Для восстановления активности катализатора необходимо периодически производить его регенерацию путем выжигания «угля».

Исследование скорости зауглероживания катализатора (или, что то же, скорости углеотложения) является важным как для изучения дегидрогенизационного катализа, так и при решении вопросов, связанных с расчетом процессов дегидрирования и регенерации.

Литературные данные, относящиеся к изучению скорости зауглероживания катализатора при дегидрировании н-бутана, весьма скудны: работ, специально посвященных изучению этого вопроса, насколько нам известно, в литературе опубликовано не было.

В статьях [1—3] или только отмечен сам факт зауглероживания катализатора, или приведены величины зауглероженности при отдельных режимах дегидрирования.

Скорость углеотложения при крекинге нефтепродуктов на алюмосиликатных катализаторах изучена лучше, и имеется несколько работ [4,5], в которых предложены уравнения скорости этого процесса.

В монографии Д. И. Орочко [4] для описания скорости зауглероживания катализатора при крекинге предложено уравнение:

$$K\tau = \lg \frac{a}{a - x} - \beta x, \tag{1}$$

где K — константа скорости; τ — время, a — максимальная «углеемкость» катализатора — величина, постоянная для данного катализатора и сырья; x — степень зауглероженности катализатора (например, в процентах к весу); β — коэффициент.

Как видно, по форме это уравнение аналогично известному уравнению Фроста.

Вурхайс [5] предложил для скорости углеотложения при крекинге на алюмосиликатном катализаторе следующее эмпирическое уравнение:

$$C_C = A\Theta^n, \tag{2}$$

где C_C — количество отлагающегося угля в процентах к весу катализатора за цикл; Θ — продолжительность цикла в минутах; A и n — эмпирические коэффициенты, зависящие только от сырья, катализатора и температуры (для A).

В работе [5] показано, что для условий, обследованных автором, значение n меняется от 0,41 до 0,53, причем автор считает возможным принять в среднем $n = 0,5$, т. е. зауглероженность пропорциональна корню квадратному из длительности цикла. Найдено, что при увеличении объемной скорости в два раза степень зауглероженности катализатора не изменяется.

Наконец, Рудерсхаузен и Ватсон [6] нашли, что при дегидрировании циклогексана на алюмомолибденовом катализаторе скорость зауглероживания может быть описана уравнением:

$$\frac{dC_C}{d\Theta} = \frac{K}{C_C}, \tag{3}$$

где $dC_C/d\Theta$ — скорость отложения угля; K — константа; C_C — содержание угля на катализаторе.

В этой работе было найдено, что при увеличении объемной скорости примерно в 4,5 раза зауглероженность катализатора увеличилась лишь на 50%.

Несомненно, что при дегидрировании бутана образование и отложение «угля» на катализаторе есть конечный результат многих реакций распада и уплотнений молекул как исходных веществ, так и большого числа про-

дуктов реакций. В самом деле, «уголь» может образоваться в результате крекинга бутана, бутилена и дивинила. Получающиеся бутилен и дивинил, вступая в многочисленные реакции полимеризации, дают новые соединения, которые в результате последующих реакций крекинга наряду с другими продуктами превращаются частично и в «уголь.» Один из таких возможных вариантов превращения дивинила в «уголь», правда, на алюмосиликатном катализаторе, описан в статье [7].

Поскольку химизм процесса углеобразования неизвестен, в настоящее время имеется практически единственная возможность рассматривать углеобразование только с точки зрения зауглероживания катализатора и оценивать скорость зауглероживания по количеству «угля», отнесенному к весу катализатора. Так как в процессе дегидрирования углеобразование есть также процесс каталитический, то можно считать, что количество «угля», отлагающегося на катализаторе при прочих равных условиях, определяется каталитической активностью катализатора и продолжительностью цикла дегидрирования. Это положение находится в согласии со всеми тремя приведенными выше кинетическими уравнениями.

Из этих трех уравнений эмпирическое уравнение (2) и теоретическое уравнение (3) при ближайшем рассмотрении оказываются идентичными. В самом деле, уравнение

$$\frac{dC_{\text{C}}}{d\Theta} = \frac{K}{C_{\text{C}}}$$

может быть преобразовано следующим образом.

Интегрируя при соблюдении условий $T = \text{const}$, $K = \text{const}$ и при $\Theta = 0$, $C_{\text{C}} = 0$, получим

$$\frac{C_{\text{C}}^2}{2} = K\Theta,$$

откуда

$$C_{\text{C}} = \sqrt{\frac{K}{2}}\,\Theta^{0,5}.$$

Полученное уравнение анлогично уравнению (2), причем

$$A = \sqrt{\frac{K}{2}},$$

а $n = 0,5$.

Полученные нами данные по зауглероживанию хромоалюминиевого катализатора были обработаны по уравнению (2). При изучении углеотложения при дегидрировании бутана* нами было найдено, что в составе отлагающегося на катализаторе «угля» содержится и водород. Этот факт находится в согласии с работами [7, 8], в которых отмечается содержание водорода в составе «угля», образующегося при крекинге на алюмосиликатных катализаторах.

Путем сожжения было найдено, что в наших условиях «уголь» содержал

углерода — 93 ÷ 97 вес. %;
водорода — 3 ÷ 7 вес. %.

Качественная зависимость состава «угля» от условий опыта сводится к тому, что с увеличением температуры или длительности цикла дегидрирования содержание водорода уменьшается.

Методика эксперимента. Скорость зауглероживания изучалась на хромоалюминиевом катализаторе при дегидрировании бутана, проводимом в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 18 *мм*. Реактор помещался в трубчатую электрическую печь длиною 650 *мм*. Температура замерялась хромель-алюмелевой термопарой в кварцевой гильзе с наружным диаметром 8 *мм*, помещаемой в середине слоя катализатора.

Температура регулировалась вручную при помощи лабораторного трансформатора. Точность измерений температуры $\pm 2°$.

* Эти работы нами были начаты еще в 1950 г.

В реактор загружалось 10 $см^3$ катализатора, высота слоя — 50 *мм*. Для опытов шарики катализатора диаметром в среднем 6 *мм* раскалывались на половинки или на четвертинки.

Используемый бутан имел состав (в объемн. %):

C_3 — 0,1 — 0,2; непредельные — 0,1 ÷ 0,2; изо-C_4H_{10} — 1,7; н-C_4H_{10} — 97,98; C_5 — 0,5 — 0,7.

Перед началом каждого опыта реактор продувался азотом, а затем подавался бутан. Время вытеснения азота бутаном в длительность цикла не включалась (при объемной скорости 400 *л/л* катализатора в час, это время составляло 2 мин.).

Контактный газ анализировался на аппарате Орса—Егера на содержание CO_2, C_2H_4, непредельных и кислорода. Количество «угля» на катализаторе рассчитывалось по количеству выделяющегося при регенерации углекислого газа с поправкой на содержание водорода. Регенерация катализатора проводилась путем продувки через катализатор воздуха в течение 2 час. при 650° С. Образования окиси углерода при регенерации не наблюдалось. Углекислый газ поглощался 0,1 *N* раствором $Ba(OH)_2$. Избыток $Ba(OH)_2$ оттитровывался 0,1*N* HCl. Расчет содержания углерода на катализаторе производился по формуле:

$$m = \frac{(V_1 f_1 - V_2 f_2) \cdot 0{,}0022 \cdot 12 \cdot 100}{44 g} - m_1,$$

где V_1 и V_2 — объемы $Ba(OH)_2$ и HCl; f_1 и f_2 — фактические нормальности растворов $Ba(OH)_2$ и HCl; g — навеска катализатора, m_1 — поправка на холостой опыт.

Ошибка определения 0,01—0,02% абсолютных.

В расчетах зауглероженности катализатора вносилась поправка на водород, исходя из среднего содержания водорода в «угле», равного 5%.

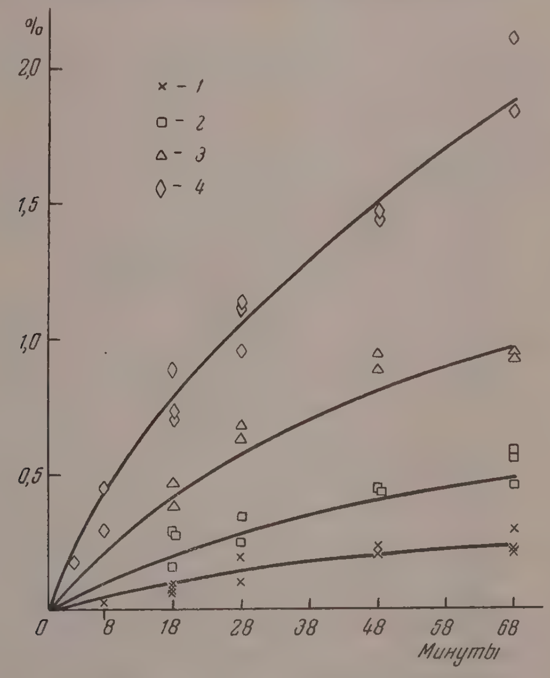


Рис. 1. Зауглероженность катализатора в процентах от веса в зависимости от температуры и длительности цикла дегидрирования при объемной скорости $w = 400$ *л/л час* на половинках шариков. *1*—510° С; *2*—540° С; *3*—570° С; *4*—600° С

Обсуждение результатов. Результаты опытов по скорости зауглероживания катализатора частью сведены в таблицу (стр. 96—97) и более подробно показаны на рис. 1 и 2.

Сводка экспериментальных данных по скорости зауглероживания хромоалюминиевого катализатора при дегидрировании н-бутана

Размер зерен катализатора	Режим дегидрирования			Состав контактного газа в объемн. %				Количество углерода в % к весу катализатора	Количество «угля» в % к весу катализатора с поправкой на содержание водорода
	Температура °C	Объемная скорость $\frac{л}{л \text{ кат. час.}}$	Цикл дегидрирования в мин.	Непр.	C_2H_4	CO_2	H_2		
Половинки шариков	510	411	8	4,0	1,4	1.0	—	0,0208	0,0218
То же	510	400	8	4,2	1,4	0,2	—	0,0244	0,0256
»	508	401	18	10,6	0.2	0,0	—	0,085	0,0894
»	510	398	18	14,2	0,6	0,2	18	0,078	0.082
»	510	399	18	14,0	0,4	0.2	—	0,092	0,0967
»	510	398	28	13,2	0.4	0.2	—	0,192	0,202
»	509	400	28	13,4	0,6	0.2	17,7	0,098	0.103
»	510	402	48	15,8	0.6	0,2	16,4	0,204	0,214
»	510	400	48	14,7	0,4	0,2	14,5	0,23	0.242
»	510	399	68	12,6	0,4	0,2	20,3	0.218	0,229
»	510	398	68	10,9	0,6	0,2	19,8	0,292	0,307
Четвертинки шариков	510	399	18	10,4	0,4	0,0	13,6	0.0544	0,0573
То же	510	401	18	10,0	0.4	0,0	—	0.109	0,1145
»	510	400	28	8,2	0,6	0.0	17,1	0,07	0,0736
»	511	400	28	11,1	0.6	0.0	—	0.174	0,183
»	510	408	28	10,1	0,4	0,0	—	0,1	0,105
Половинки шариков	510	1183	18	3,7	0,8	0.4	—	0,156	0,1638
То же	510	1260	18	6.2	0,6	0,0	—	0,052	0.0547
»	509	2200	18	3.0	0,4	0,2	—	0.04	0,042
»	510	2360	18	7.8	1,6	0,0	—	0,067	0,0704
»	540	402	18	20.4	0,6	0,2	—	0,291	0,306
»	539	399	18	16.2	0.4	0,2	22.1	0,288	0,303
»	540	397	18	17,1	0.6	0,0	—	0,161	0,169
»	540	425	28	21.6	0,4	0,0	25.3	0,231	0,244
»	540	404	28	21.6	0,6	0.0	—	0,332	0,348
»	538	410	48	16,6	0,6	0,0	—	0,423	0.445
»	542	402	48	16.0	0.6	0,0	—	0,427	0.448
»	540	401	68	15,6	0.8	0,0	20,9	0.569	0,597
»	540	403	68	16.4	0.8	0.0	—	0,555	0,583
»	540	403	68	16,4	0.8	0.0	—	0,455	0,478
»	569	400	18	24,0	0,6	0.0	26,6	0,453	0,477
»	570	404	18	22.2	1.0	0.0	—	0,369	0.388
»	570	399	28	19.0	1,0	0.0	—	0,659	0,689
»	571	401	28	18.9	1,0	0.0	22.9	0,613	0.644
»	571	403	48	16.4	2.0	0.0	18,0	0,853	0,899
»	570	398	48	17.8	0.8	0.2	—	0,904	0,95
»	571	400	68	17.9	0,8	0.3	—	0,902	0,948
»	570	401	68	18,0	0,4	0,0	23.2	0,906	0,952
»	600	400	3	—	—	—	—	0,174	0,183
»	602	409	8	21.6	0.8	0.7	—	0,291	0,3055
»	598	400	8	20,6	1,0	0.4	—	0,452	0,474
»	600	399	18	21.3	1,6	0.2	26,8	0.709	0.745
»	600	398	18	20,6	1.6	0.2	—	0,704	0.74
»	600	400	28	21,3	1.6	0.2	26,8	1,084	1,139
»	600	403	28	17.4	1,6	0,4	—	1,086	1,14
»	600	402	48	19,1	2,0	0.0	20,4	1,422	1,492
»	599	404	48	17.2	2.6	0,0	—	1,411	1.48
»	600	418	68	17,4	3.0	0,0	—	2,025	2.125
»	602	398	68	17,5	3,2	0,0	18,3	1,761	1,85
Четвертинки шариков	600	400	18	20,4	2,2	0,0	23,4	0,614	0,645

Продолжение

Размер зерен катализатора	Режим дегидрирования: Температура °С	Объемная скорость л / л кат. час.	Цикл дегидрирования в мин.	Состав контактного газа в объемн. %: Непр.	C_2H_4	CO_2	H_2	Количество углерода в % к весу катализатора	Количество «угля» в % к весу катализатора с поправкой на содержание водорода
…твертинки шариков	600	400	18	21,1	2,4	0,0	—	0,819	0,862
…о же	600	400	18	21,0	2,4	0,0	—	0,891	0,936
»	600	400	28	20,1	3,1	0,0	—	1,156	1,21
»	600	400	28	20,7	3,0	0,0	23,7	1,0935	1,148
…оловинки шариков	600	1218	18	11,9	2,4	0,4	—	0,931	0,978
…о же	600	1400	18	14,7	1,4	0,0	—	0,904	0,95
»	600	1390	18	16,3	1,6	0,2	—	0,668	0,703
»	600	2520	18	10,3	0,6	0,4	—	0,754	0,793
»	600	2540	18	9,4	1,4	0,0	—	0,812	0,853
»	600	2560	18	10,7	1,6	0,2	—	0,743	0,781
»	594	2300	18	11,7	1,6	0,2	—	0,746	0,784

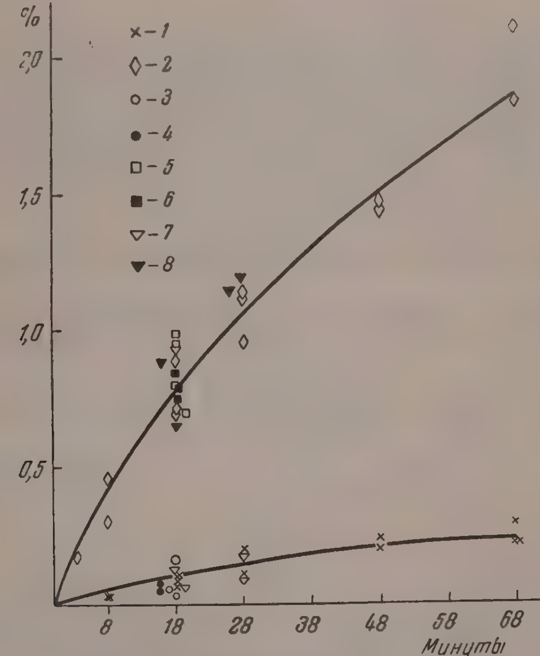


Рис. 2. Зауглероженность катализатора в процентах от веса в зависимости от температуры и длительности цикла дегидрирования при различной объемной скорости для зерен разного размера. *1*—510° С, w = 400 *л/л час*, половинки шариков; *2*—600° С, w=400 *л/л час*, половинки шариков; *3*—510° С, w = 1200 *л/л час*, половинки шариков; *4*—510° С, w = 2500 *л/л час* половинки шариков; *5*—600° С, w = 1200 *л/л час*, половинки шариков; *6*—600° С, w = 2500 *л/л час*, половинки шариков; 7—510° С, w = 400 *л/л час*, четвертинки шариков; *8*—600° С, w = 400 *л/л час*, четвертинки шариков

Из данных таблицы следует, что количество угля, отлагающегося на данном хромоалюминиевом катализаторе, при дегидрировании н-бутана не зависит от объемной скорости подачи бутана (в пределах 400—2500 *л/л час*) и от размера зерна катализатора (начиная от половинок шарика диаметром 6 *мм* и меньше.)

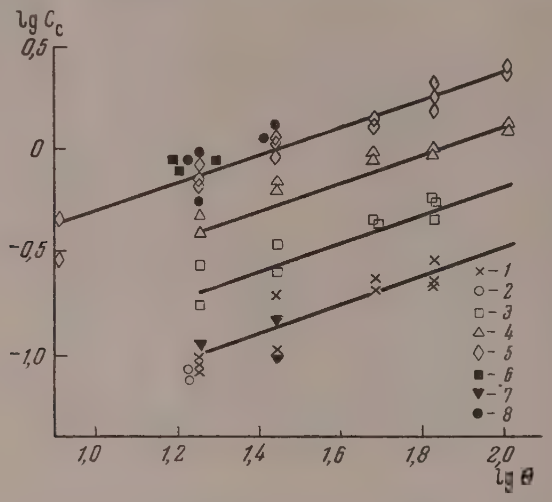
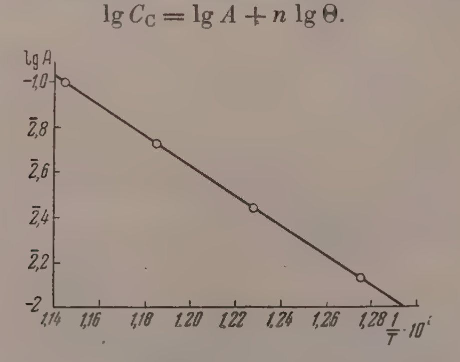


Рис. 3. Зависимость $\lg C_C$ от $\lg \theta$. 1—510° С, w = =400 *л/л час*, половинки шариков; 2—510°С, w = 2500 *л/л час*, половинки шариков; 3—540° С, w = 400 *л/л час*, половинки шариков; 4—570° С, w = 400 *л/л час*, половинки шариков; 5—600° С, w = 400 *л/л час*, половинки шариков; 6 — 600° С, w = 2500 *л/л час*, половинки шариков; 7—510° С, w = 400 *л/л час*, четвертинки шариков; 8—600° С, w = 400 *л/л час*, четвертинки шариков

Следовательно, уравнение (2) пригодно для описания скорости зауглероживания.

Для определения коэффициентов A и n этого уравнения строим график зависимости $\lg C_C$ от $\lg \Theta$, исходя из уравнения (2) в логарифмической форм

$$\lg C_C = \lg A + n \lg \Theta. \quad (4$$



4. Зависимость коэффициента A от температуры

Из рис. 3 видно, что опытные данные более или менее удовлетворительн укладываются на прямых, как это и требуется уравнением (4) Все прямы имеют один и тот же наклон. Значит, величина n не зависит от температуры

Из рис. 3 найдено, что для всех случаев $n = 0{,}684$. Коэффициент A имеет следующие значения:

T°C	510	540	570	600
A	0,0137	0,027	0,0527	0,10

Зависимость коэффициента A от температуры показана на рис. 4, из которого найдено, что эта зависимость может быть выражена уравнением

$$\lg A = -\frac{6620}{T} + 6{,}57. \quad (5)$$

Подставляя найденное значение A в уравнение (2), получим уравнение зависимости зауглероживания катализатора от температуры в окончательной форме

$$C_C = e^{\left(-\frac{15226}{T} + 15{,}11\right)} \Theta^{0{,}684}. \quad (6)$$

ВЫВОДЫ

1. Исследована скорость зауглероживания окисного хромоалюминиевого катализатора при дегидрировании н-бутана до бутилена.
2. Найдено, что в интервале температур 510—600° С количество отлагающегося на катализаторе «угля» может быть выражено уравнением (6).

Поступила
22.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, М. М. Афанасьев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 79, 1941.
2. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 21, 1942.
3. K. Hachmuth, G. Hanson, Chem. Eng. Progr., 44, 421, 1948.
4. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, Москва, 1951.
5. A. Voovhies, Ind. Eng. Chem., 37, 318, 1945.
6. C. G. Rudershausen, C. C. Watson, Chem. Eng. Sci., 3, 110, 1954.
7. С. Р. Сергиенко, Н. В. Жданова, ДАН, 104, 737, 1955.
8. J. C. Dart, R. T. Savage, C. G. Kirbride, Chem. Eng. Progr., 45, 102, 1949.

THE RATE OF CATALYST CARBONIZATION IN THE DEHYDROGENATION OF N-BUTANE

I. Ya. Turyaev, A. N. Bushin, R. K. Mikhailov and *E. A. Sarycheva*
(Yaroslavl)

Summary

The carbonization velocity of a chromia — alumina catalyst in the dehydrogenation of n-butane to butylene has been studied and an equation has been proposed for the process, wherein the quantity of the deposited carbon is related to the duration of the cycle and to the temperature.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА — АЦЕТАЛЬДЕГИД — МЕТАНОЛ *

Д. С. Циклис и А. Н. Кофман

Парциальные давления ацетальдегида и метанола над двойными растворами ацетальдегид — вода и метанол — вода различных концентраций определены [1—3]. Совершенно отсутствуют данные о парциальных давлениях этих компонентов над их тройными растворами. Для получения этих данных и была поставлена настоящая работа.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения парциальных давлений ацетальдегида, метанола и воды были проведены динамическим методом. В качестве инертного газа мы выбрали азотоводородную смесь. Азотоводородная смесь из баллона *1* (рис. 1) поступает через маностат *2* в барботер *3*,

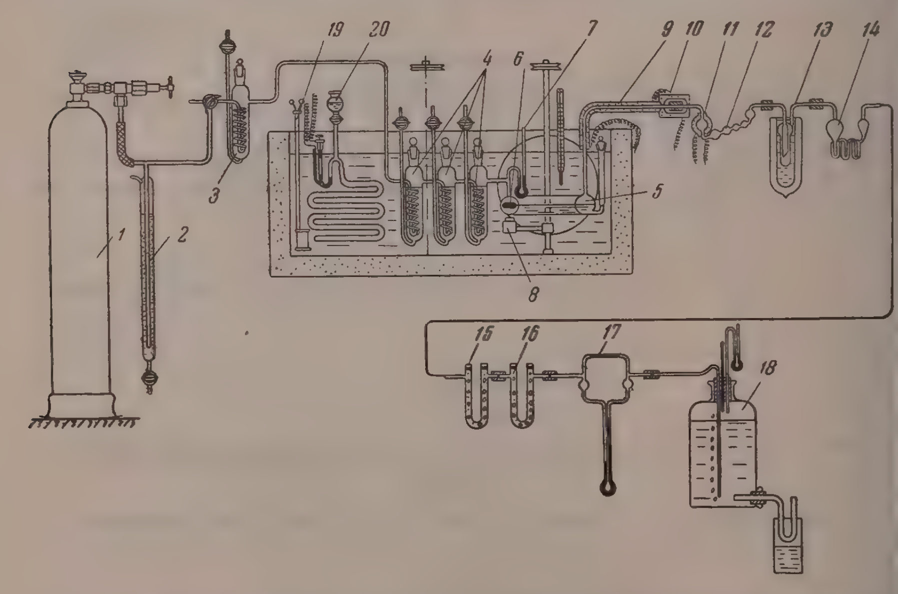


Рис. 1. Схема установки для определения парциальных давлений ацетальдегида, метанола и воды над их тройными растворами. *1* — баллон с азотоводородной смесью; *2* — маностат; *3* — барботер; *4* — насытители; *5* — кольцеобразный сосуд; *6* — поплавок; *7* — манометр; *8* — магнит; *9* — обогреваемая трубка; *10* и *11* — обогревы; *12* — шариковый поглотитель; *13* — ловушка; *14* — кали-аппарат; *15* и *16* — U-образные трубки; *17* — реометр; *18* — аспиратор; *19* — терморегулятор; *20* — нагреватель

наполненный бесцветным медноаммиачным раствором, для очистки от следов кислорода. Далее, пройдя барботер с серной кислотой (на рисунке не указан) для очистки от аммиака, попадающего в газ из медноаммиачного раствора, азотоводородная смесь поступает в три насытителя *4*, находящиеся в термостате и наполненные исследуемым раствором.

* В работе принимала участие Г. Г. Леонтьева.

Из последнего насытителя азотоводородная смесь поступает в кольцо *5*, спаянное из стеклянной трубки, и проходит для окончательного насыщения над зеркалом раствора при постоянном давлении, измеряемом манометром *7*. Раствор в кольце перемешивается при движении поплавка *6* с впаянным в него сердечником из трансформаторного железа. Поплавок движется при помощи постоянного магнита *8*.

Из кольца *5* газ выходит в обогреваемую трубку *9*, откуда направляется на анализ. Для наблюдения за работой поплавка и отсчета давления по находящемуся в термостате манометру *7* термостат имеет два круглых окна.

Азотоводородную смесь пропускают через раствор со скоростью 300—400 *мл/час* в течение нескольких часов, после чего направляют в аналитическую часть и улавливают ацетальдегид, метанол и воду в ряде поглотителей. Чтобы при включении поглотителей не происходило изменения давления в системе, газ при установлении равновесия пропускают через поглотитель с краном, сопротивление которого равно сопротивлению аналитической системы. Из этого поглотителя газ идет в реометр *17*.

В аналитической системе газ последовательно проходит через шариковый поглотитель *12*, наполненный 2*N* раствором солянокислого гидроксиламина, где поглощается ацетальдегид и частично метанол, ловушку *13*, погруженную в жидкий азот, в которой вымораживают метанол и воду, кали-аппарат *14* с крепкой серной кислотой и U-образные трубки с аскаритом *15* и хлористым кальцием *16*. Последние две трубки защищают аналитическую систему от попадания в нее путем диффузии влаги из реометра. Из трубки *16* газ через реометр *17* поступает в аспиратор *18*.

Термостат снабжен толуоловым терморегулятором *19* и нагревателем *20*, включенным через реле и автотрансформатор. Это устройство позволяет поддерживать температуру с точностью до ±0,1°C.

Перед опытом поглотители продували в течение 10—15 мин. азотоводородной смесью и взвешивали. Ловушку *18* охлаждали в жидком азоте под давлением сухой азотоводородной смеси, пока давление в ловушке не уравновешивалось с атмосферным. После этого все поглотители соединяли между собой и включали в установку.

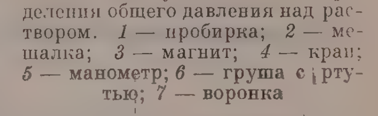


Рис. 2. Схема установки для определения общего давления над раствором. *1* — пробирка; *2* — мешалка; *3* — магнит; *4* — кран; *5* — манометр; *6* — груша с ртутью; *7* — воронка

После окончания опыта ловушку отепляли и взвешивали все поглотители. Затем переносили содержимое поглотителей *12* и *13* в мерную колбу емкостью 25 *мл*. Из этой колбы отбирали пробы для определения ацетальдегида и метанола. Количество воды определяли по разности между общим привесом и количествами ацетальдегида и метанола.

Ацетальдегид определяли по количеству соляной кислоты, которая выделяется при реакции между ацетальдегидом и солянокислым гидроксиламином [4]. Метанол определяли этерификацией муравьиной кислотой [4].

Присутствие солянокислого гидроксиламина в концентрированном (10—15%) растворе ацетальдегида может вызвать ошибку при определении в этом растворе метанола. Крепкая серная кислота (прибавляемая в раствор при этерификации) вытесняет газообразный хлористый водород, который отгоняется (с изотермическим конденсатором) в титрованную щелочь, применяемую при омылении формиата. При этом находят бо́льшие количества метанола, чем есть в действительности. Ошибка может достигать 15—20%. В таких случаях нужно применять сернокислый гидроксиламин.

Вычисление парциальных давлений проводили в предположении, что вода, ацетальдегид и метанол находятся в газовой фазе в виде H_2O, CH_3CHO и CH_3OH.

Для проверки этого предположения мы определили общее давление над растворами. Общее давление определяли на установке (рис. 2), которая состояла из пробирки *1*, соединенной краном *4* с манометром *5*. Пробирку эвакуируют до остаточного давления 0,1—0,2 *мм* рт. ст. и проверяют герметичность установки манометром *5*. В эвакуированную воронку *7* вводят исследуемый раствор и, осторожно поворачивая кран, впускают раствор в пробирку так, чтобы остаток раствора закрывал канал крана. Затем замораживают раствор и поворотом крана *4* соединяют на короткое время пробирку с вакуум-насосом. При этом из раствора удаляется растворенный в нем воздух.

Затем соединяют пробирку с манометром и, установив в термостате нужную температуру, перемешивают раствор магнитной мешалкой *2*. После установления ртути в манометре *5* на постоянном уровне производят отсчет.

Для суждения о надежности нашей методики мы измерили парциальное давление ацетальдегида над его водными растворами и получили удовлетворительное совпадение с литературными данными [1,2].

Парциальные давления воды, ацетальдегида и метанола над их водными растворами

Всего было исследовано пять растворов (табл. 1).

Таблица 1

Состав исследованных растворов, вес. %

Компонент	Раствор 1	2	3	4	5
Ацетальдегид	4,76	4,50	4,06	9,90	14,00
Метанол	4,89	10,00	15,90	4,70	4,20
Моли на 1000 *г* воды					
Ацетальдегид	1,20	1,20	1,20	2,64	3,90
Метанол	1,69	3,61	6,22	1,72	1,60

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над этими растворами были измерены при 10, 20 и 30 °C. Полученные данные сглаживали по графикам $\lg P$ против $1/T$, где P — парциальное давление, а T — температура опыта в градусах Кельвина.

Данные опытов и расчетов приведены в табл. 2—6 и на рис. 3—7.

Таблица 2

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 1

P, *мм* рт. ст.	10 °C	15	20	25	30
P_{CH_3CHO}	18,2	26,0	36,5	50,8	70,0
P_{CH_3OH}	4,24	5,06	5,95	6,96	8,1
P_{H_2O}	6,00	9,2	13,9	20,6	30,0
P_{Σ}	28,4	40,3	56,4	78,4	108,1
$P_{общ}$	29,0	41,5	57,5	78,0	106,0

Таблица 3

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 2

P, *мм* рт. ст.	10 °C	15	20	25	30
P_{CH_3CHO}	12,9	18,6	26,3	36,9	50,3
P_{CH_3OH}	8,0	10,9	14,8	19,8	26,2
P_{H_2O}	7,6	10,6	14,6	19,9	26,9
Γ_{Σ}	28,5	40,1	55,7	76,6	103,4
$P_{общ}$	29,5	39,2	52,5	73,5	99,0

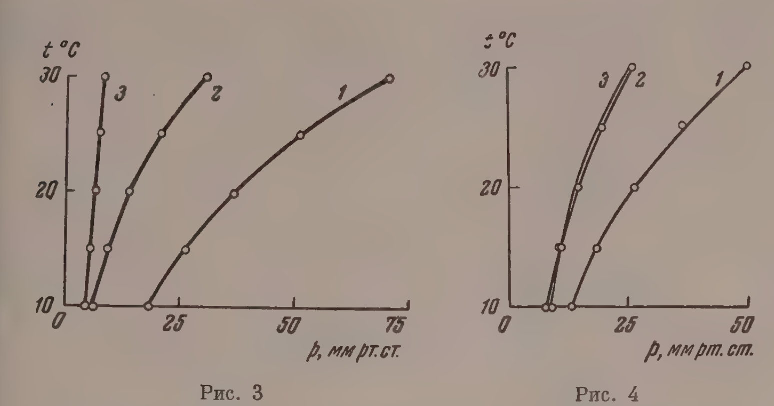


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 1. *1* — CH_3COH; *2* — CH_3OH; *3* — H_2O

Рис. 4. Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 2. *1* — CH_3COH; *2* — CH_3OH; *3* — H_2O

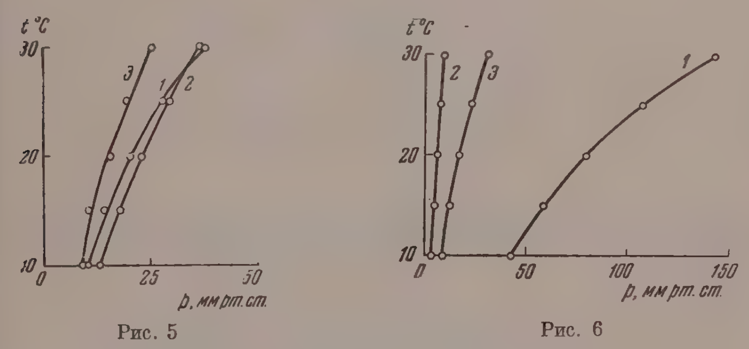


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 3. *1* — CH_3COH; *2* — CH_3OH; *3* — H_2O

Рис. 6. Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 4. *1* — CH_3COH; *2* — CH_3OH; *3* — H_2O

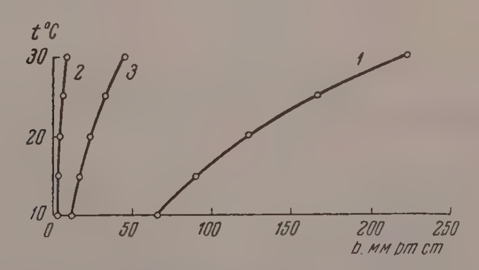


Рис. 7. Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 5. *1*—CH_3COH; *2* — CH_3OH; *3* — H_2O

Таблица 4

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 3

P, *мм* рт. ст.	°C				
	10	15	20	25	30
P_{CH_3CHO}	10,3	14,5	20,2	27,6	37,5
P_{CH_3OH}	13,4	17,5	22,6	28,9	36,6
P_{H_2O}	8,8	10,6	15,3	19,8	25,2
P_{Σ}	32,5	42,6	58,1	76,3	99,3
$P_{общ}$	36,0	43,5	58,0	74,0	94,0

Таблица 5

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 4

P, *мм* рт. ст.	°C				
	10	15	20	25	30
P_{CH_3CHO}	42,4	58,5	79,2	106,6	142,0
P_{CH_3OH}	3,8	4,7	5,8	7,0	8,4
P_{HO_2}	8,6	11,9	16,4	22,4	30,1
P_{Σ}	54,8	74,8	101,4	136,0	180,5
$P_{общ}$	54,2	73,5	101,0	134,0	180,0

Таблица 6

Парциальные давления ацетальдегида, метанола и воды над раствором 6

P, *мм* рт. ст.	°C				
	10	15	20	25	30
P_{CH_3CHO}	65,5	90,0	123,0	166,0	223,8
P_{CH_3OH}	2,4	3,4	4,7	6,4	8,7
P_{H_2O}	11,9	16,9	23,8	33,2	45,5
P_{Σ}	79,8	110,3	151,5	206,2	278,8
$P_{общ}$	71,5	98,0	137,0	178,2	236,0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование гидратов ацетальдегида в газовой фазе

Общее давление над раствором 5 значительно меньше суммарного, а парциальное давление воды превышает давление над чистой водой. Такие же расхождения мы наблюдали и при исследовании раствора ацетальдегид — вода*. Парциальное давление воды над раствором было тем больше, чем концентрированнее был раствор.

Это явление нельзя было объяснить ошибками опыта, и так как парциальное давление растворителя над раствором согласно термодинамике не может быть больше, чем над чистым растворителем, мы предположили

* Авторы работы [1] также столкнулись с аналогичным явлением, хотя и не указывают на это в своей статье.

что ацетальдегид и вода в газовой фазе ассоциированы так же, как и в жидкой [5]:

$$CH_3CHO + H_2O = CH_3CHO \cdot H_2O.$$

Обозначим числа молей компонентов в газовой фазе:

Найденные в опыте	Присутствующие в газе
n_0 — азотоводородной смеси	n_0 — азотоводородной смеси
n_1' — воды	n_1 — воды
n_2' — ацетальдегида	n_2 — ацетальдегида
	n_3 — комплекса

Обозначим также парциальные давления:

Эксперементальные	Расчетные
P_1' — воды	P_1 — воды
P_2' — ацетальдегида	P_2 — ацетальгедида
	P_3 — комплекса

Тогда расчетные (истинные) парциальные давления компонентов равны

$$P_1 = \frac{n_1 P_б}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3},$$

$$P_2 = \frac{n_2 P_б}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3},$$

$$P_3 = \frac{n_3 P_б}{n_0 + n_1 + n_2 + n_3},$$

где $P_б$ — давление, при котором проведен опыт. Далее

$$P_1 + P_2 + P_3 = P_{общ}.$$

где $P_{общ}$ — общее давление над раствором. Произведя преобразования, получим

$$n_1 = \frac{n_0 P_{общ}}{(P_б - P_{общ})} - n_2',$$

$$n_2 = n_2' - n_3, \qquad (1)$$

$$n_3 = n_1' - n_1.$$

По этим уравнениям можно вычислить истинные числа молей компонентов, находящихся в газовой фазе, и также истинные парциальные давления компонентов и комплекса, образованного одной молекулой ацетальдегида *.

Мы измерили парциальные давления ацетальдегида и воды при 30 °C над тремя растворами, содержавшими 7,07; 10,1 и 21,8% ацетальдегида по весу. По этим экспериментальным данным были рассчитаны истинные числа молей и парциальные давления ацетальдегида и комплекса (табл. 7—9).

«Истинное» парциальное давление воды только немного превышает давление пара над чистой водой, при 30° равное 31,5 *мм* рт. ст. Такое расхождение может быть отнесено за счет ошибок опыта.

Вычисления, проведенные для раствора, содержавшего 21,8% ацетальдегида, не дали удовлетворительных результатов; вся вода оказывалась связанной в виде комплекса.

---

* Такое предположение сделано для упрощения расчета. В действительности же комплекс имеет формулу $(CH_3CHO)_r \cdot (H_2O)_s$, причем в газовой фазе могут присутствовать комплексы с набором значений s и r.

Таблица 7

Парциальные давления компонентов и общее давление над раствором, содержавшим 7,07 вес. % ацетальдегида при 30° С

Давление, *мм* рт. ст.	Опыты				
	1	2	3	4	5
P'_1	43,4	46,3	41,9	44,0	42,9
P'_2	135,3	133,0	133,7	135,0	134,3
P_Σ	178,3	179,3	175,6	179,0	177,2
P_1	33,3	36,1	36,2	34,2	35,2
P_2	126,4	124,3	128,7	126,4	127,1
P_3	10,7	10,5	6,1	10,4	8,1
P_Σ	170,4	170,9	171,0	171,0	170,4
$P_{общ}$	171,0	171,0	171,0	171,0	171,0

Таблица 8

Парциальные давления компонентов и общее давление над раствором, содержавшим 10,1 вес. % ацетальдегида при 30° С

Давление, *мм* рт. ст.	Опыты			
	1	2	3	4
P'_1	49,5	46,2	50,8	52,6
P'_2	190,2	190,2	185,2	187,1
P_Σ	239,7	236,4	236,0	239,7
P_1	26,2	27,3	32,3	29,4
P_2	171,8	175,1	170,3	168,2
P_3	24,9	20,1	19,8	24,9
P_Σ	222,9	222,5	222,4	222,3
$P_{общ}$	222,5	222,5	222,5	222,5

Таблица 9

Парциальные давления компонентов над раствором, содержавшим 21,8 вес. % ацетальдегида при 30° С

Давление, *мм* рт. ст.	Опыты				
	1	2	3	4	5
P'_1	73,9	76,2	73,8	77,9	74,3
P'_2	396,4	390,5	388,2	391,9	392,3
P_Σ	469,4	466,7	462,0	469,8	466,7
P_1	27,2	32,8	34,4	29,2	32,6
P_2	341,5	338,6	341,0	349,9	341,9
P_3	57,1	53,9	47,6	57,4	51,8
P_Σ	425,8	425,3	423,0	426,5	424,7
$P_{общ}$	423,5	423,5	423,5	423,5	423,5

Мы предположили, что в случае концентрированного раствора ацетальдегида в воде, в газовой фазе комплекс будет состоять из двух моле-ул ацетальдегида и одной молекулы воды:

$$2CH_3COH + H_2O = (CH_3CHO)_2H_2O.$$

`огда

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1' - n_3, \\ n_2 &= n_2' - 2n_3, \\ n_3 &= \frac{1}{2}\left\{n_1' + n_2' - \frac{P_{общ} n_0}{P_б - P_{общ}}\right\}. \end{aligned} \qquad (2)$$

Результаты вычислений приведены в табл. 9.

На основании этих данных можно сделать вывод, что состав комплекса в азовой фазе зависит от концентрации ацетальдегида в растворе.

Зависимость парциальных давлений компонентов от состава раствора

Зависимость между химическими потенциалами компонентов, образую-дих раствор, выражается уравнением Гиббса — Дюгема. Для трехком-юнентного раствора

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0 \quad (dP = 0;\ dT = 0), \qquad (3)$$

'де n_1, n_2 и n_3 — числа молей компонентов и μ_1, μ_2 и μ_3 — химические ютенциалы компонентов.

На основании равенства частных производных

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_3}\right)_{n_1,\, n_2,\, P,\, T} = \left(\frac{\partial \mu_3}{\partial n_2}\right)_{n_1,\, n_3,\, P,\, T}, \qquad (4)$$

'де n_1 — число молей воды, n_2 — число молей ацетальдегида, а n_3—число юлей метанола.

Если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов, то

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0(T) + RT \ln P_1, \\ \mu_2 &= \mu_2^0(T) + RT \ln P_2, \\ \mu_3 &= \mu_3^0(T) + RT \ln P_3. \end{aligned} \qquad (5)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial n_3}\right)_{n_1,\, n_2,\, P,\, T} = \left(\frac{\partial \ln P_3}{\partial n_2}\right)_{n_1,\, n_3,\, P,\, T}. \qquad (6)$$

Мы построили по экспериментальным данным графики $\lg P$ против n и вычислили производные в точках $n_2 = 1{,}2$ и $n_3 = 1{,}7$. При 10° С

$$\left(\frac{\partial \lg P_3}{\partial n_2}\right)_{n_1,\, n_3} = 0{,}085; \quad \left(\frac{\partial \lg P_2}{\partial n_3}\right)_{n_1,\, n_2} = 0{,}108.$$

Полученное совпадение можно считать удовлетворительным, если учесть ошибки при определении парциальных давлений и вычислении производных.

Данные табл. 1—5 выражены следующими уравнениями, которые могут служить для температурной интерполяции парциальных давлений:

Раствор 1

$$\begin{aligned} \lg P_{CH_3CHO} &= 10{,}095 - 2500/T \\ \lg P_{CH_3OH} &= 4{,}870 - 1200/T \\ \lg P_{H_2O} &= 11{,}3800 - 3000/T \end{aligned}$$

Раствор 2

$$\lg P_{CH_3CHO} = 10{,}1745 - 2565/T$$
$$\lg P_{CH_3OH} = 8{,}7360 - 2217/T$$
$$\lg P_{H_2O} = 9{,}1758 - 2347/T$$

Раствор 3

$$\lg P_{CH_3CHO} = 9{,}4950 - 2400/T$$
$$\lg P_{CH_3OH} = 7{,}7525 - 1875/T$$
$$\lg P_{H_2O} = 8{,}0100 - 2000/T$$

Раствор 4

$$\lg P_{CH_3COH} = 9{,}5954 - 2255/T$$
$$\lg P_{CH_3OH} = 4{,}9200 - 1210/T$$
$$\lg P_{H_2O} = 9{,}2186 - 2345/T$$

Раствор 5

$$\lg P_{CH_3CHO} = 9{,}4150 - 2150/T\ *$$
$$\lg P_{CH_3OH} = 8{,}8600 - 2400/T$$
$$\lg P_{H_2O} = 9{,}5300 - 2400/T\ *$$

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за внимани[е] к работе и советы.

ВЫВОДЫ

1. Измерены парциальные давления воды, ацетальдегида и метанол[а] над растворами пяти концентраций при температурах 10, 20 и 30° С.
2. Измерено общее давление над растворами пяти концентраций пр[и] тех же температурах.
3. Добавка метанола к водному раствору ацетальдегида понижа[ет] парциальное давление последнего, а добавка ацетальдегида понижа[ет] парциальное давление метанола.
4. В газовой фазе вода и ацетальдегид образуют комплекс, соста[в] которого зависит от концентрации ацетальдегида в жидкой фазе.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
8.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Добринская, В. Г. Маркович и М. Б. Нейман, Из[в.] АН СССР, ОХН, № 3, 434, 1953.
2. П. Н. Бушмакин и К. П. Кучинская, Синтетический каучук, 160, 1953.
3. В. М. Олевский и И. Ф. Голубев, Труды ГИАП, 4, 36, 1954.
4. А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова и З. К. Ремиз, Анал[из] продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедев[а], ГХИ, 1950.
5. Liebig, Ann. 14, 189,

PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM WATER—ACETALDEHYDE-METHANOL

D. S. Tsiklis and *A. N. Kofman* (*Moscow*)

Summary

The total pressure of solutions and partial pressures of water, acetaldehyde a[nd] methanol have been determined over solutions of five different concentrations at te[m]peratures 10, 20 and 30° C.

It was found that the addition of methanol to aqueous acetaldehyde solutions low[ers] the partial pressure of the aldehyde and the addition of the latter lowers the part[ial] pressure of methanol over the solution.

Water and acetaldehyde were shown to form in the gaseous phase a complex, the co[m]position of which depends upon the concentration of the acetaldehyde in the liquid pha[se].

* Вместе с комплексом.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ п-ТРЕТИЧНОГО БУТИЛФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА

С. Е. Бреслер, Т. В. Шереметева, С. Я. Френкель и М. Г. Женевская

Как нами уже сообщалось [1], полимеризация п-третичного бутилфенилметакрилата в присутствии перекиси бензоила (в количествах от 0,1 до 5%) проходит при ступенчатом подъеме температуры от 60 до 120° не более чем на 90%.

Для выяснения возможности повышения степени конверсии, а также для исследования зависимости свойств полученного полимера от режима полимеризации была поставлена серия опытов, в которых изучалась скорость полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата при температурах от 70 до 120° С и определялось молекулярно-весовое распределение результирующего полимера при различных режимах полимеризации.

ПОСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Полимеризация велась одновременно в нескольких запаянных ампулах, в атмосфере азота, в масляном термостате. В течение процесса отдельные ампулы через определенные промежутки времени вынимались из термостата и замораживались твердой углекислотой. Количество полимера определялось путем растворения содержимого ампул в ацетоне и последующего осаждения метиловым спиртом; далее рассчитывались процент конверсии соответствующей пробы и средняя скорость полимеризации в интервалы времени между измерением.

В дальнейшем, для простоты, образцы обозначены следующим образом:

п-третичный бутилфенилметакрилат (I) — продукт, полученный при ступенчатом подъеме температуры;

п-третичный бутилфенилметакрилат (II), полученный при 100° за 15 мин.;

п-третичный бутилфенилметакрилат (III) — «промежуточный» образец, полимеризовавшийся в течение 2,5 час. при постепенном подъеме температуры от 70 до 130°С в режиме, подобранном таким образом, чтобы скорость полимеризации сохранялась более или менее постоянной (см. рис. 3). При этом процесс завершался за 2,5 часа, и полимер доходил до глубины конверсии 94%.

Полученные результаты приведены в табл. 1—3 и на рис. 1—8.

Таблица 1

Полимеризация п-третичного бутилфенилметакрилата (I)

t, °C	Время полимеризации в мин.	Общее время полимеризации в мин.	Выход в %	Средняя скорость полимеризации
70	20	—	7,1	0,355
	45	—	35	1,115
	90	—	41	0,138
	150	—	49	0,141
	1440	1440	79,2	0,024
80	50	1490	85	0,116
	1390	2880	86,5	0,001
100	20	2900	89,17	0,13
	1440	4340	89	—
120	1440	5780	89	—

Таблица 2

Полимеризация п-третичного бутилфенилметакрилата (II)

t, °C	Время полимеризации в мин.	Выход в %	Средняя скорость полимеризации
100	6	12,5	2,05
	10	85	18,1
	15	89,09	0,8
	25	88,8	—
	45	89,03	—
	150	88,8	—
	1440	88,7	—

Таблица 3

Полимеризация п-третичного бутилфенилметакрилата (III)

t, °C	Время полимеризации в мин.	Общее время полимеризации в мин.	Выход в %	Средняя скорость полимеризации
70	45	45	28,6	0,635
80	30	75	62,2	1,12
90	20	95	72,8	0,53
100	15	110	80,3	0,506
120	15	125	87,9	0,506
130	10	135	94,9	0,7

Для сравнения на рис. 9 приведены также кривые полимеризации метилметакрилата по данным Шульца [2].

Как следует из рисунков, при 70° полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата в присутствии перекиси бензоила протекает медлен-

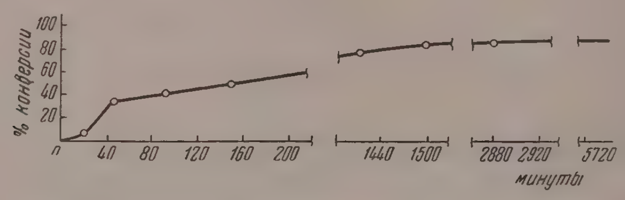


Рис. 1. Конверсия п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при ступенчатом подъеме температуры

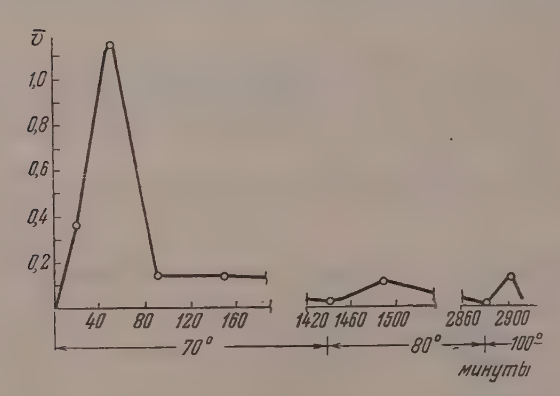


Рис. 2. Средняя скорость полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при ступенчатом подъеме температуры

нее, нежели метилметакрилата, тогда как при 100° п-третичный бутилфенилметакрилат полимеризуется с большой скоростью, достигая 89% конверсии за 15 мин.

При ступенчатом подъеме температуры 89—90% конверсии достигается за 100 час. Для наглядного представления о течении этого процесса скорость полимеризации была измерена при температурах 70. 80,

100 и 120°, и результаты представлены в виде кривой, изображенной на рис. 1.

Как видно из рисунка, полимеризация фактически идет с постепенным замедлением, вследствие чего материал длительное время подвергается

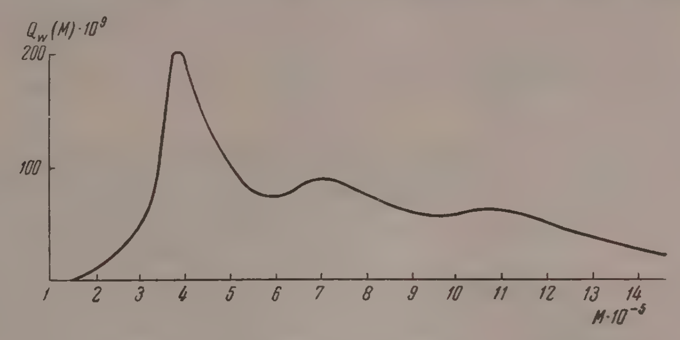


Рис. 3. Молекулярно-весовое распределение п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при ступенчатом подъеме температуры

Рис. 4. Конверсия п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при 100° за 15 мин.

Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Средняя скорость полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при 100° за 15 мин.

Рис. 6. Молекулярно-весовое распределение п-третичного бутилфенилметакрилата, полученного при 100° за 15 мин.

нагреву при небольшом изменении соотношения между полимером и мономером. Это означает, что в полимеризующейся системе развертываются процессы, приводящие к своего рода постепенному «затормаживанию»

полимеризации; при подъеме же температуры происходит «оживление» реакции, за которым следует новое затормаживание, и т. д. В отличие от этого полимеризация двух других образцов протекала равномерно.

Следующий этап исследования, необходимый для объяснения изложенных особенностей полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата, состоял в исследовании функций распределения по молекулярным весам. Теория соответствующего метода, основанного на применении ультрацентрифуги, была подробно описана в работах [3—5] и вкратце сводится к следующему.

За счет различия молекулярных весов макромолекулы растворенного полимера, помещенные в мощное центробежное поле (порядка $10^5 g$), седиментируют, образуя непрерывный спектр масс, могущий при помощи специального оптического устройства быть снятым на фотопластинку [6] в виде дифференциального распределения концентрации c в направлении действия центробежной силы $\omega^2 x$, где ω —угловая скорость ротора ультрацентрифуги, x — расстояние от оси вращения. Аналитическое выражение этого распределения имеет вид:

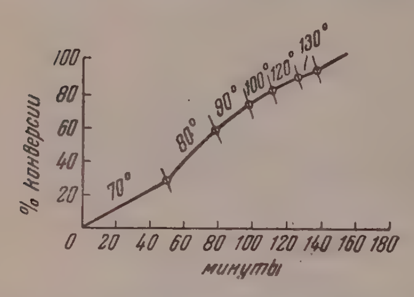


Рис. 7. Конверсия п-третичного бутилфенилметакрилата «промежуточного» образца

$$f(x) = \frac{dc}{dx} = \bar{c}\,\frac{dw}{dx}, \qquad (1)$$

где $\bar{c}$ — средняя концентрация полимера в кювете ультрацентрифуги, dw — весовая доля макромолекул, находящихся в бесконечно узком интервале dx на расстоянии x от оси вращения. Значения x однозначно определяются соответствующими значениями седиментационных коэффициентов s; согласно определению [6],

$$s = \ln\left(\frac{x}{x_0}\right) / \,\omega^2 t \quad \text{или} \quad x = x_0 \exp(\omega^2 st). \qquad (2)$$

Здесь x_0 — положение мениска (т. е. исходная координата, откуда началась седиментация), а t — время, прошедшее с момента образования седиментирующей границы; при помощи формулы (2) легко перейти к распределению по седиментационным коэффициентам

$$Q'_w(s) = \frac{dw}{dx}\,\frac{dx}{ds} = \frac{dw}{dx}\,\omega^2 xt, \qquad (3)$$

причем эту величину для исключения эффекта центробежного разбавления [6] следует еще умножить на $(x/x_0)^2$, так что окончательно

$$Q_w(s) = \frac{dw}{ds} = \frac{dw}{dx}\,\frac{x^3}{x_0^2}\,\omega^2 t.$$

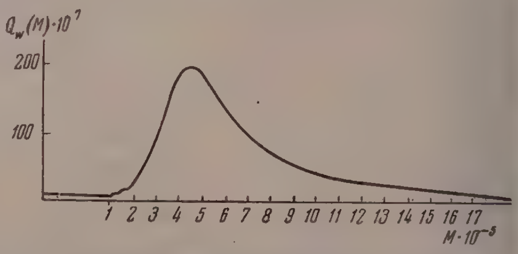


Рис. 8. Молекулярно-весовое распределение п-третичного бутилфенилметакрилата «промежуточного» образца

Соответствующее графическое построение $Q_w(s)$ делается при нескольких значениях t через узкие интервалы x (обычно 0,5—0,25 *мм*); если при этом точки на графике $Q_w — s$ ложатся на один контур, без систематического дрейфа, можно быть уверенным, что таким путем получено правильное распределение, не искаженное дополнительными концентрационными или диффузионными эффектами [3,4] Типичный пример такого построения для п-третичного бутилфенилметакрилата (II) приведен на рис. 10.

Для перехода к распределению по молекулярным весам M

$$Q_w(M) = \frac{dw}{dM} = \frac{dw}{ds}\,\frac{ds}{dM} \qquad (4)$$

еобходимо знать зависимость между s и M. Как известно [3—5], она имеет вид

$$s = K_s M^{1-a}; \quad 0{,}5 \leqslant a \leqslant 1{,}0. \tag{5}$$

оэтому образец п-третичного бутилфенилметакрилата (I) был предварительно расракционирован на 10 фракций (путем осаждения бензином из ацетонового раствора), молекулярные веса трех из этих ракций были рассчитаны по форму-э Сведберга

$$M = \frac{s}{D} \cdot \frac{RT}{1 - V\rho}, \tag{6}$$

де D — коэффициент диффузии, R— ниверсальная газовая постоянная, — абсолютная температура, V — арциальный удельный объем полиера, ρ — плотность растворителя; араллельно M определялся путем омбинации s и D с характеристиеской вязкостью $[\eta]$ [7], и для опреэления параметров K_s и a брались редние значения M, полученные по эем формулам. Опыты с фракциями нефракционированными образцами ились в ацетоне при средних ускорениях $10^5 g$ и температурах 15—18°С; при помощи бычных поправок [6] значения s и D приводились к стандартной температуре 20 °С.

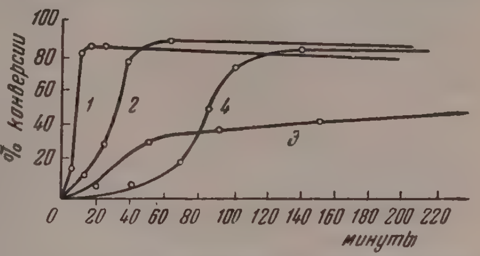


Рис. 9. *1* — п-третичный бутилфенилметакрилат при 100°; *2*-метилметакрилат при 100°; *3* — п-третичный бутилфенилметакрилат при 70°; *4* — метилметакрилат при 70°

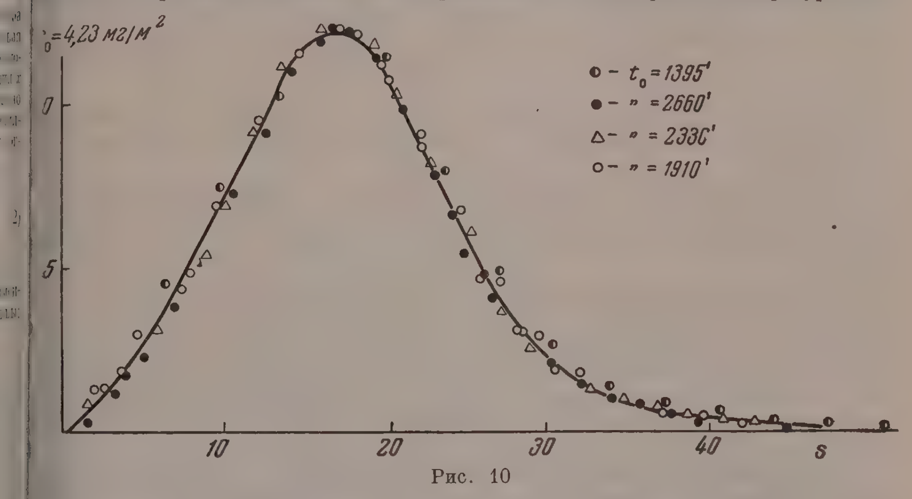


Рис. 10

Ультрацентрифуга и диффузионный аппарат подробно описаны в работах [6] и [8]. для п-третичного бутилфенилметакрилата определялось стандартным образом ([6], стр. 58) и оказалось $0{,}8397 \pm 0{,}0100$.

В табл. 4 приведены значения s_0, $[\eta]$ и M для I, VIII и X фракций.

Таблица 4

№ фракции	s_0 ед. Сведберга [6]	$[\eta]$, $\frac{100\ мл}{г}$	M, $(\pm 0{,}10) \cdot 10^5$
I	56	1,53	17,20
VIII	29	0,33	3,20
X	21	0,27	1,67

Под s_0 понимается значение s, экстраполированное к бесконечному разбавлению, и, строго говоря, при малой, но конечной концентрации значения K_s и a в формуле (5) не совпадут с предельными значениями для $c \to 0$. В данном случае, однако, концентрационная зависимость s была столь слабой, что в интервале концентраций от 0 до 4 *мг/мл* она почти не сказывалась; поэтому кривые $Q_w(s)$, полученные для п-ретичного бутилфенилметакрилата (I) и (II) при $\bar{c} = 2$ *мг/мл*, пересчитывались на $Q_w(M)$ использованием зависимости

$$\lg s_0 = -1{,}0014 + 0{,}444 \lg M, \tag{7}$$

ытекающей из табл. 4, и построенного по ее данным рис. 11

Допущенная благодаря этому погрешность в $Q_w(M)$ не превышает 5%.

Распределения $Q_w(M)$ для п-третичного бутилфенилметакрилата (I) и (II) приведены рядом с соответствующими кривыми полимеризации на рис. 3 и 6. Обращает на себя внимание резкое различие функций распределения. Первая из них характеризуется тремя максимумами при $M = 3,9$; 7,1 и $11,1 \cdot 10^5$, тогда как вторая имеет один единственный максимум в сравнительно низкомолекулярной области ($M \approx 10^5$) и очень длинный высокомолекулярный «хвост». п-Третичный бутилфенилметакрилат (III) подробно не исследовался: для него было лишь определено положение максимума при $M \approx 450\,000$ и установлено по седиментационной диаграмме, что этот максимум является единственным. Этих данных все же достаточно для однозначного заключения, что п-третичный бутилфенилметакрилат (III) действительно занимает промежуточное положение между п-третичными бутилфенилметакрилатами (I) и (II). Его молекулярно-весовое распределение имеет примерный вид, изображенный на рис. 8.

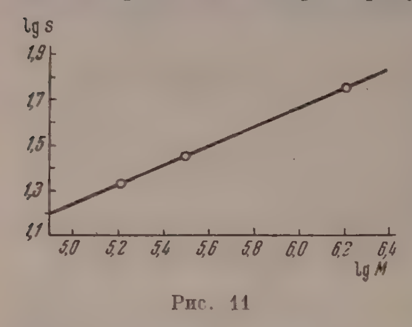


Рис. 11

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимеризация в рассматриваемом случае отличается постепенным затуханием процесса со временем и оживлением при дополнительном подъеме температуры.

Это обстоятельство не вызывает удивления. Нарастание вязкости в системе должно приводить к затуханию всех химических реакций — как самой реакции продолжения цепи, так и реакций между макрорадикалами.

Здесь следует указать, что при полимеризации метилметакрилата процесс развивается несколько иначе. Эта реакция проходит с выраженным гель-эффектом, возникающим при конверсии 10—20%, и резкое затухание процесса наблюдается лишь при конверсии выше 80%. В нашем случае имеется только намек на гель-эффект, а затухание происходит значительно раньше. В литературе высказывалось предположение, что вероятность возникновения гель-эффекта в значительной мере определяется термодинамическим равновесием между мономером и полимером: чем худшим растворителем для полимера является мономер, тем в большей степени (благодаря компактной конфигурации макромолекул) растущий конец цепи заэкранирован собственными сегментами от других растущих цепей. Поэтому резко понижается вероятность эффективных столкновений между макрорадикалами, ведущих к обрыву (кинетической) цепи, в то время как рост цепи продолжается беспрепятственно, поскольку подвижность мономеров, диффундирующих внутрь клубка, остается еще очень большой. Подобное положение сохраняется, однако, до определенного предела, когда вязкость системы становится столь большой, что диффузия мономера значительно затрудняется. Положение этого предела различается для различных мономеров и, возможно, определяется стерическими факторами.

При подъеме температуры каждый раз происходит некоторое разжижение системы и «оживление» полимеризации, которая через некоторое время вновь замирает. При этом образец п-третичного бутилфенилметакрилата (I), в котором реакция велась крайне медленно (100 час.), так как подъем температуры осуществлялся трехкратно с большими интервалами времени, сильно отличается от двух других, в которых процесс и-

меризации шел сравнительно быстро [в п-третичном бутилфенилметакрилате (II) 15 мин., в п-третичном бутилфенилметакрилате (III) — часа].

Характерной особенностью п-третичного бутилфенилметакрилата (I) равнении с другими двумя образцами является наличие трех максимуз молекулярно-весового распределения, первый из которых к тому же ляется весьма острым. В соответствии с высказанными в другом месте ретическими соображениями [5] обострение и умножение максимумов лекулярно-весового распределения может иметь место лишь в том слу-, если наряду с ростом полимерных цепей развертываются вторичные оцессы: деструкция цепей под действием радикалов, обменные реакции кду макрорадикалами и попарные, тройные и т. д. присоединения готох цепочек. Образование разветвленных цепочек за счет такого присоедения приводит к совершенно иным результатам, нежели разветвление счет передачи цепи на промежуточное звено полимера. Как показывает имой расчет [5], во втором случае никакие дополнительные — а тем ее обостренные — максимумы образоваться не могут. Напротив, в пер- случае неминуемо возникают новые максимумы, тем более острые, в большей мере на рост цепей накладываются обменные реакции между дикалами. Более того, значения молекулярных весов в этих максимух (что тоже можно показать расчетом) должны относиться, как простые кратные целые числа, причем ряд $M_1 : M_2 : M_3 : \ldots$ обязательно начи-ется с единицы, т. е.

$$M_1 : M_2 : M_3 : \ldots = 1 : a : b : c : \ldots, \qquad (8)$$

a, b, c — целые числа. В цитированной работе [5] приведен ряд приов таких соотношений. В данном случае также $M_1 : M_2 : M_3 = 3{,}9 : 1 : 11 \approx 1 : 2 : 3$. Это не оставляет сомнений в том, что одновременно олимеризацией шли вторичные реакции.

Совершенно иная картина имела место в случае п-третичного бутилфеиметакрилата (II). При протекании реакции с большой скоростью вязть катастрофически нарастала. При этом подавленными оказались реакции между макрорадикалами, т. е. не только обменные реакции рисоединения, но также и рекомбинация, приводящая к обрыву кинееской цепи. На отсутствие вторичных реакций указывает наличие нь одного максимума. Что касается обрыва цепи, то, как было покао [5], в условиях полностью подавленной рекомбинации должно устаиться «классическое» равновесное распределение по молекулярным ам, описываемое функцией Пуассона; его характерным признаком яется соотношение между среднечисленным, средневесовым и z — ним молекулярным весом $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$. Прямой расчет х величин по $Q_w(M)$ для п-третичного бутилфенилметакрилата (II) т $M_n : M_w : M_z = 149\,000 : 287\,000 : 515\,000 \approx 1 : 2 : 3$, в полном согласии орией. Близким к пуассонову является и распределение для п-третичо бутилфенилметакрилата (III).

Как уже говорилось, нарастание вязкости является причиной тормония всех химических реакций в системе. В вопросе же о структуре реьтирующего продукта главную роль играют вторичные реакции дестции и присоединения, в которых участвуют макромолекулярные раалы. В тех случаях, когда процесс перехода от подвижной жидкости вердому телу огромной вязкости протекает быстро, вторичные реакции успевают за короткое время произвести большие искажения цепной уктуры полимера. Чтобы добиться прямых цепей, нужно, следоваьно, вести полимеризацию быстро, так, чтобы интервал, в течение орого полимеризующееся вещество остается жидкостью, был пройден возможности быстрее. Медленное проведение полимеризации в тече-

ние многих десятков часов приводит к тому, что макрорадикалы, вре жизни которых чрезвычайно сильно возрастает в условиях вязкой сред успевают заметно взаимодействовать с цепями, что дает в итоге деструк цию и присоединения цепей. Полимер п-третичный бутилфенилметакр лат (I) отличается как-раз сильным развитием вторичных процессов, ч привело к сложному «гребню» в молекулярно-весовом распределени Конечно, загущение среды тормозит очень сильно и реакции между мак радикалами и цепями, однако не следует забывать, что даже небольш число отдельных актов вторичных реакций сильно изменяет структу цепей и соответственно молекулярно-весовое распределение.

ВЫВОДЫ

На основе сопоставления кривых полимеризации и молекулярно-ве вых распределений п-третичного бутилфенилметакрилата выявлено з чение вторичных реакций между макромолекулярными радикалами. По зано, что вторичные реакции могут приводить к образованию неупоря ченных разветвленных структур. Эти реакции могут быть подавлены п достаточно быстром проведении процесса полимеризации, обеспечив щем быстрое увеличение вязкости системы. Подавление вторичных ре ций приводит к образованию более упорядоченных неразветвлен структур. Следовательно, структуру цепи можно сознательно регу ровать, подбирая соответствующий режим полимеризации. В свою о редь, можно полагать что это позволит в принципе регулировать та свойства результирующего полимера, как прочность, хрупкость, те стойкость и т. д.

Академия наук СССР
Институт высокомолекулярных соединений
Ленинград

Поступила
28.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Т. В. Шереметева, М. Г. Женевская, Изв. СССР, (принята к печати) 1957.
2. Shulz a. Harborth, Makromolekulare chemie, 127, 1927.
3. С. Я. Френкель, Журн. техн. физики, 24, 2169, 1954.
4. С. Я. Френкель, Усп. физ. наук, 13, 161, 1954.
5. С. Е. Бреслер и С. Я. Френкель, Журн. техн. физики, 25, 2163,
6. T. Svedberg, K.-O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Clare Press, 1940.
7. P. J. Flory, L. Mandelkern, G. Scheraga, W. Krigba Journ. Chem. Phys., 20, 1393, 1952.
8. П. А. Финогенов, Журн. техн. физики, 20, 480, 1950.

A STUDY OF THE POLYMERIZATION OF *p*-tert-BUTYLPHENYLMETHACRYLATE

S. E. Bresler, T. V. Sheremeteva, S. Ya. Frenkel' and ***M. G. Zhenevsk***

(*Leningrad*)

Summary

A study has been made on the polymerization of p-tert - butylphenylmethacr Comparison of the rate curves and the molecular weight distributions revealed the i tance of secondary reactions between the macroradicals. A method has been desc for calculating molecular weight distributions from ultracentrifuge sedimentation It has been shown that the secondary reactions lead to the formation of branched c inhibition of these reactions giving more ordered linear structures. The side rea may be inhibited by carrying out the polymerization at sufficiently high rates. Th sibility of regulating the mechanical properties of the polymers in the process of polymerization has been discussed.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБКИ

О. С. Ксенжек и В. В. Стендер

В большинстве практических случаев электролиза наряду с микрокитикой электродных процессов существенную роль играют макрокинеческие факторы — геометрические параметры ячейки и электродов, ектропроводность электролита и электродов и т. д. Суммарная кинетика ектрохимического процесса определяется сочетанием микро- и макронетических факторов.

Попыткой учесть их взаимное влияние является, в сущности, представние о рассеивающей способности электролита, широко распространее в гальванотехнике. Это понятие позволяет, однако, лишь в простейих случаях, и притом только качественно, оценить свойства конкретй электрохимическсй системы.

Более оправданными, по-видимому, являются методы, основанные на зучении структуры электрического поля в электролизере. Аналитичеое решение такой задачи сводится к решению уравнения Лапласа при аничных условиях, определяемых геометрическими параметрами ячейки поляризуемостью электродов. Несмотря на существенные математичекие трудности, возникающие при рассмотрении такого рода проблем, литературе за последние годы появилось значительное число работ, освященных изучению пространственного распределения электрохимических процессов [1].

Наряду с точными аналитическими методами построения поля в электлизере развиваются приближенные графо-аналитические методы [2], собенно полезные при сложной конфигурации электродов и ячейки.

Достаточно простым, допускающим точное решение и в то же время редставляющим практический интерес, является случай одномерного аспределения электрохимического процесса. Примером такого рода ожет служить рассмотренная А. Н. Фрумкиным задача о распределении оррозионного процесса по длине тонкой трубки [3].

Аналогично решается задача о поляризации пористого электрода [4]. этой точки зрения трубка может рассматриваться как модель отдельной оры пористого электрода.

В одной из наших прежних работ [5] было показано, что при изучении естационарных и периодических процессов поляризации пористых электодов можно получить некоторые сведения о внутренней структуре таких лектродов, в частности о величине их истинной поверхности. Ввиду налогии, о которой упоминалось выше, исследование поляризации трубки может служить удобным способом экспериментальной проверки теоии поляризации пористого электрода. В настоящей работе была сделана опытка такой проверки.

ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТРУБКИ

Рассмотрим условия поляризации внутренней поверхности тонкой лектропроводной трубки, ограниченной с одного конца и заполненной лектролитом, обладающим сопротивлением ρ *ом* на 1 *см* длины трубки. Обозначая через I ток, текущий по электролиту в трубке, и через φ — потенциал электролита относительно трубки, получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\rho I. \qquad (1)$$

Переход тока из раствора на поверхность электрода может происх дить путем заряжения двойного электрического слоя и путем разря ионов. Последний процесс подчиняется во многих случаях закономер сти [6]:

$$D = 2i_0 \operatorname{sh} \frac{\varphi}{b}, \quad (\;$$

где D — истинная плотность тока; i_0 — ток обмена; b — постоянная.

Тогда переход тока определится уравнением:

$$\frac{\partial I}{\partial x} = -C\frac{\partial \varphi}{\partial t} - 2\,Si_0 \operatorname{sh}\frac{\varphi}{b},$$

где S и C — соответственно поверхность и емкость двойного слоя на ед ницу длины трубки.

Из (1) и (3) следует

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = C\rho\frac{\partial \varphi}{\partial t} + 2\,Si_0\rho \operatorname{sh}\frac{\varphi}{b}.$$

Полученное уравнение описывает нестационарные процессы на эл ктроде.

В частном случае, при $\partial\varphi / \partial t = 0$, уравнение (4) сводится к урав нию (5), выражающему стационарное состояние поляризованного электрод

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 2\,Si_0\rho \operatorname{sh}\frac{\varphi}{b}.$$

Решение уравнения (5) для условий, аналогичных рассматриваем в настоящей работе, дано А. Н. Фрумкиным [3]. Мы приведем его в н сколько иной форме.

Однократное интегрирование (5) с учетом (1), при граничных усл виях $\varphi_{(x=\infty)} = 0$; $I_{(x=\infty)} = 0$ дает:

$$\varphi = 2b \operatorname{Arsh} I\sqrt{\frac{\rho}{8\,Si_0 b}}.$$

В результате вторичного интегрирования при условии $\varphi_{(x=0)} = \varphi_0$ пол чаем

$$\varphi_x = 4\,b \operatorname{Arth}\left[\exp(-\beta x) \operatorname{th}\frac{\varphi_0}{4b}\right],$$

где $\beta = \sqrt{2\,Si_0\rho / b}$.

Полученным выражением описывается распределение потенциала длине трубки при заданном значении потенциала на конце ее $x =$ Последняя величина может быть найдена из (6) при $I = I_0$ (I_0 — полн величина поляризующего тока, входящего в трубку).

При малых значениях поляризации ($\varphi_0 \ll 4b$) или $I_0 \ll \sqrt{8\,Si_0 b}$ уравнения (6) и (7) упрощаются

$$\varphi = I\sqrt{\frac{\rho b}{2\,Si_0}}$$

и

$$\varphi_x = \varphi_0 e^{-\beta x}.$$

Найдем теперь решение уравнения (4) для нестационарного процесса заряжения трубки током I_0.

Граничными условиями для этого случая будут

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{(0,\,t)} = -\rho I_0; \quad \varphi_{(x,\,0)} = 0.$$

Для упрощения решения допустим, что поляризация электрода достачно мала, чтобы считать $\operatorname{sh}\frac{\varphi}{b} \approx \frac{\varphi}{b}$.

Обозначим

$$\frac{1}{C\rho} = a^2 \quad \text{и} \quad \frac{2i_0}{C'b} = \alpha,$$

е C' — емкость двойного слоя на единице поверхности.

Введем новую переменную $\psi = \varphi \exp(\alpha t)$.

Теперь уравнение (4) приводится к каноническому виду:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \tag{10}$$

новыми начальными и граничными условиями:

$$\psi_{(x,\,0)} = 0; \qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{(0,\,t)} = -\rho I_0 e^{\alpha t}.$$

шением (10) при этих условиях является [7]:

$$\psi_{(x,\,t)} = I_0 \frac{\rho a}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^t \frac{e^{\alpha\tau}}{\sqrt{t-\tau}} e^{-x^2/4a^2(t-\tau)} d\tau. \tag{11}$$

ереходя от ψ к φ, получим выражение для потенциала у конца трубки ри $x = 0$

$$\varphi_{(0,\,t)} = I_0 \frac{\rho a}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha t} \int\limits_0^t \frac{e^{\alpha\tau}}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \tag{12}$$

ыполняя интегрирование, имеем окончательно

$$\varphi_{(0,\,t)} = I_0 \sqrt{\frac{\rho}{\alpha C}} \Phi(\sqrt{\alpha t}), \tag{13}$$

це $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^z e^{-y^2} dy$ — интеграл ошибок.

Очевидно, что при $t \to \infty$ (13) сводится к (8) (при этом следует иметь виду, что $C = C'S$).

Аналогичным образом может быть найдено решение уравнения (4) для роцесса разряжения трубки после предварительной поляризации до становившегося состояния. Начальным условием в этом случае будет лужить уравнение (9), выражающее распределение потенциала по длине рубки, если конец ее заряжен до потенциала φ_0.

Граничным условием является

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{(0,\,t)} = 0.$$

Решение (4) при этих условиях и с учетом допущений, сделанных анее при рассмотрении процесса заряжения, может быть представлено виде [7]:

$$\varphi_{(x,\,t)} = \varphi_0 \sqrt{\frac{C\rho}{\pi t}} e^{-\alpha t} \int\limits_0^x e^{-x^2/4a^2 t} e^{-\beta x} dx. \tag{14}$$

Откуда, выполняя интегрирование в пределах от $x = 0$ до $x = \infty$, олучаем [8]

$$\varphi_{(0,\,t)} = \varphi_0 e^{-2\alpha t} [1 - \Phi(\sqrt{\alpha t})]. \tag{15}$$

Существенный интерес представляет также поляризация электрод переменным током. Этот случай может быть исследован подобным ж путем при граничном условии вида:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)_{(0,\,t)} = -I_0\rho\sin\omega t.$$

Проще, однако, воспользоваться векторной формой уравнений. Действи тельно, ограничиваясь рассмотрением поляризации трубки токами доста точно высокой частоты, при которой током разряда ионов можно прене бречь по сравнению с током заряжения двойного слоя *, можно записат исходя из закона Ома:

$$\frac{d\overline{\varphi}}{dx} = -\rho\mathbf{I}, \qquad (1$$

$$\frac{d\mathbf{I}}{dx} = -j\omega C\overline{\varphi}, \qquad (1$$

где $\mathbf{I}$ и $\overline{\varphi}$ — соответственно векторы тока и потенциала, ω — угловая ч стота поляризующего тока, j — мнимая единица.

Из (15) и (16) получаем

$$\frac{d^2\overline{\varphi}}{dx^2} - k^2\overline{\varphi} = 0, \qquad (1$$

где $k^2 = j\omega C\rho$.

Решением (18) является

$$\overline{\varphi} = \mathbf{A}e^{-kx}. \qquad (1$$

При $x = 0$ экспоненциальный множитель равен единице; следовательн константа интегрирования $\mathbf{A}$ равна вектору потенциала у конца тру ки $\overline{\varphi}_0$

$$\overline{\varphi} = \overline{\varphi}_0 e^{-kx}. \qquad (2$$

Дифференцируя (20) по x и подставляя производную в (16), получа

$$\overline{\varphi}_0 = \mathbf{I}\frac{\rho}{k}e^{kx} = \mathbf{I}_0\frac{\rho}{k} = \mathbf{I}_0\sqrt{\frac{\rho}{2\omega C}}(1 - j). \qquad (2$$

Из (21) следует, что потенциал конца трубки отстает по фазе поляризующего тока на угол $\pi/4$.

Переходя к абсолютным значениям векторов, имеем

$$\varphi_0 = I_0\sqrt{\frac{\rho}{\omega C}}. \qquad (2$$

Из (22) видно, что величина радикала равна комплексному сопроти лению — импедансу — электрода

$$Z = \sqrt{\frac{\rho}{\omega C}}. \qquad ($$

Измеряя Z, можно найти величину емкости

$$C = \frac{\rho}{\omega Z^2}. \qquad ($$

Выведенные формулы (6), (13), (15) и (24) позволяют определить не торые характеристики исследуемого электрода, в том числе ток обмен емкость, пользуясь экспериментальными данными по нестационарной установившейся поляризации.

Приведенные выше выводы могут быть непосредственно распростране на некоторые другие случаи одномерного распределения электрохими-

* Это условие соблюдается, если $\omega \gg \alpha$.

-кого процесса, например, на поляризацию пористого электрода. В последнем случае все величины, отнесенные в настоящем расчете к единице длины — ρ, S, C, должны быть отнесены к единице объема электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролитическая ячейка. Схема устройства ячейки для исследования поляризации трубчатого электрода изображена на рис. 1.

В качестве исследуемого электрода служила никелированная изнутри медная трубка длиной 450 *мм* и внутренним диаметром 8,0 *мм*. В нее коаксиально вставлялась стеклянная трубка диаметром 5,7 *мм*, запаянная с нижнего конца и имеющая тонкий отросток с отверстием. Стеклянная трубка служила электролитическим ключом и могла свободно передвигаться вдоль медной трубки. На конец медной трубки надевались винипластовые муфты, служащие для направления центральной стеклянной трубки. Внутренняя поверхность верхней муфты на 2,5 *см* удлиняла внутреннюю поверхность трубки, благодаря чему уменьшалось искажение электрического поля у конца трубки.

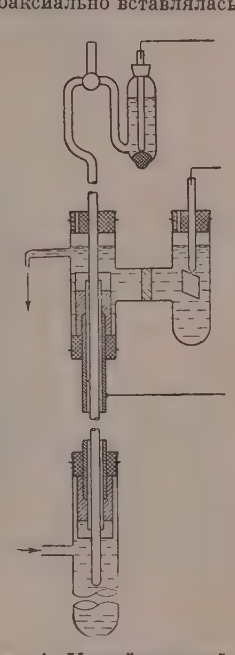


Рис. 1. Устройство ячейки для исследования поляризации трубки

Электролитом служил ~0,1 N раствор $NaOH$, приготовленный на дважды перегнанной воде и очищенный обработкой активированным углем и катодной поляризацией в течение 48 час. Удельное сопротивление электролита — 49,7 Ω *см*. Сопротивление электролита в кольцовем зазоре между внутренней поверхностью медной трубки и стеклянной трубкой — $\rho = 49{,}7 : 0{,}245 = 203\ \Omega\ см^{-1}$, где 0,245 $см^2$ — сечение кольцевого зазора.

В качестве электрода сравнения был применен окиснортутный электрод в том же растворе.

Опыты проводились в атмосфере водорода, с протоком электролита через трубку со скоростью около 1 *мл/мин* при температуре 20±1°.

Перед опытами электрод катодно поляризовался в течение суток. Анодом при предварительной поляризации служила никелевая проволока, протянутая вдоль оси трубки.

Снятие поляризационных характеристик. Снятие поляризационных кривых для трубчатого электрода производилось по обычной схеме. Трубка включалась катодом. Сила поляризующего тока регулировалась последовательно включенным сопротивлением в 100 000 Ω и делителем напряжения и измерялась микроамперметром на два предела — 750 μA и 7,5 mA. Потенциал измерялся потенциометром типа ППТВ-1.

Отверстие электролитического ключа при измерении поляризации располагалось на уровне верхнего края трубки. При измерениях потенциала в глубине трубки центральная стеклянная трубка опускалась с таким расчетом, чтобы отверстие ключа находилось на расстоянии 5, 10, 20, 40, 100 и 300 *мм* от верхнего конца трубки.

Снятие кривых заряжения и разряжения. Схема для получения кривых заряжения и разряжения трубчатого электрода изображена на рис. 2.

Поляризующая цепь, такая же как и при снятии поляризационных характеристик, состояла из аккумулятора на 80V, замкнутого на реостат в 10 000 Ω. Часть напряжения с него через безиндукционное переменное сопротивление в 100 000 Ω и микроамперметр подавалось на ячейку.

Измеряемое напряжение от катода и электрода сравнения через контрольный гальванометр поступало на вход усилителя постоянного тока. Усилитель двухкаскадный, с катодной нагрузкой в цепи первой лампы, имел максимальный коэффициент усиления 6 mA/V и от измерительной цепи потреблял ток менее 10^{-7} A. Питание анодных и накальных цепей усилителя производилось от аккумуляторов.

На выход усилителя включался шлейфовый осциллограф типа МПО-2 и контрольный миллиамперметр.

Вся схема тщательно экранировалась, экран заземлялся.

Характеристика системы усилитель — осциллограф строго линейна при входном напряжении до 2,5V и отклонении луча осциллографа ±19 *мм*.

Промер снятых осциллограмм производился после увеличения на фотобумагу до размеров 13 × 18 *см* или непосредственно при помощи спектропроектора с 20-кратным увеличением.

Масштаб осциллограмм по оси времени задавался отметчиком с собственной частотой 500 *гц* или подачей на один из шлейфов тока от сети с частотой 50 *гц*. По оси потенциалов масштаб устанавливался специальной отметкой, получаемой при включении усилителя на потенциометр.

Общий вид осциллограмм заряжения и разряжения изображен на рис. 3.

Поляризующий ток включался после 10—30-минутного «отдыха» электрода, в течение которого устанавливался практически постоянный потенциал. Предварительная поляризация перед снятием кривых разряжения длилась 8 — 10 мин.

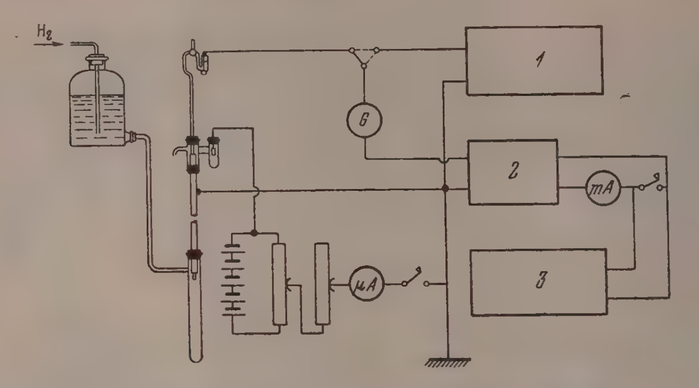


Рис. 2. Схема установки для снятия кривых заряжения. *1* — потенциометр; *2* — усилитель; *3* — осциллограф

Осциллограммы снимались при скоростях от 4 до 250 *мм/сек*. Величина поляризующего тока менялась от 40 до 2600 μA.

П о л я р и з а ц и я   п е р е м е н н ы м   т о к о м. При поляризации переменным током измерялся импеданс электрода. Схема применявшейся для этого установки изображена на рис. 4. Принцип действия ее основан на определении сдвига фаз между поляризующим током и потенциалом электрода.

Переменный ток от генератора синусоидальных колебаний типа ЗГ-10 через разделяющую емкость и переменное сопротивление в 500 к Ω подавалось на ячейку.

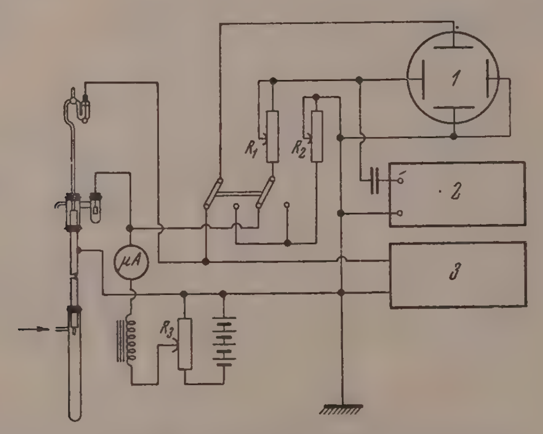


Рис. 4. Схема установки для исследования электрода методом переменного тока. *1* — осциллограф; *2* — генератор; *3* — потенциометр

Величина тока регулировалась таким образом, чтобы переменная составляющая напряжения между исследуемым электродом и электродом сравнения была в пределах 5—25 mV. Это напряжение поступало на вход вертикального усилителя электронного осциллографа типа ЭО-7. Напряжение с переменного сопротивления, совпадающее по фазе с поляризующим током, снималось на горизонтальный вход.

При включенной развертке на экране осциллографа появлялось изображение наклонного эллипса, форма которого зависит от соотношения фаз напряжений, подаваемых на горизонтальный и вертикальный входы.



Рис. 3. Осциллограммы заряжения и разряжения трубки.
1 — заряжение; *2* — разряжение

Расчет производился по формулам:

$$\frac{B}{A} = \sin \vartheta; \tag{25}$$

$$\frac{1}{\omega C} = \frac{B}{r}; \tag{26}$$

$$R = \frac{B}{r} \operatorname{ctg} \vartheta; \tag{27}$$

$$Z = \sqrt{\left(\frac{1}{\omega C}\right)^2 + R^2}, \tag{28}$$

где ϑ — угол сдвига фаз, значения A и B ясны из рис. 5, R — сопротивление электрода, r — пересчетный коэффициент.

Величина последнего определялась путем включения вместо исследуемой ячейки безиндукционного сопротивления сравнения. При этом эллипс на экране сводился в наклонную прямую. Отношение длины проекции этой прямой на вертикальную ось к величине включенного сопротивления сравнения в омах, равно r.

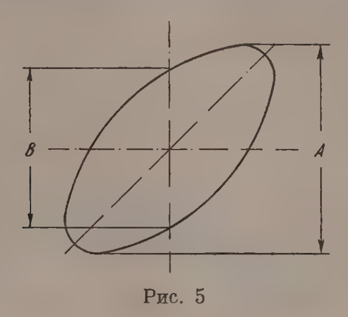


Рис. 5

(Сопротивление сравнения должно составлять не более $^1/_{100}$ от нагрузочного сопротивления и быть одного порядка с сопротивлением ячейки.)

При необходимости измеренная величина R корректировалась на омическое сопротивление раствора между электродом и электролитическим ключом и в формулу (28) подставлялось исправленное значение.

Кроме цепи переменного тока в схему включалась измерительная цепь с потенциометром и поляризующая цепь постоянного тока, отделенная от цепи переменного тока индуктивностью. Вся схема экранировалась, экран заземлялся.

Примененная схема для измерения емкости и сопротивления электрода, уступая по точности мостовым схемам, имеет перед последними то преимущество, что позволяет измерять очень большие емкости при отсутствии соответствующих магазинов эталонных емкостей.

Ориентировочно точность метода можно оценить исходя из того, что величины A и B могут быть измерены с точностью $\sim$0,5 *мм*. При размерах изображения 50 *мм* это составит приблизительно 1%. При очень больших и очень малых углах сдвига фаз точность измерения существенно понижается.

Непосредственно измеримые при помощи описанной схемы величины емкостей достигали 3000 μF и, с меньшей точностью при низких частотах — даже 10 000 μF (минимальная величина Z — порядка десятых долей ома).

Частотная и фазовая характеристики усилителей осциллографа и качество сравнительного магазина сопротивлений позволяли осуществлять измерения в пределах от 20 до 2500 *гц*.

Измерения импеданса трубчатого электрода производились при установившемся в данном растворе потенциале.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения поляризации трубчатого электрода изображены на рис. 6, распределение потенциала по длине трубки — на рис. 7.

Рассмотрим подробнее, как получены расчетные кривые, изображенные на этих рисунках сплошными линиями. Уравнения этих кривых (6)

и (7) содержат кроме переменных, определяемых режимом поляризации и свойствами электролита — I и ρ, еще величины, зависящие от геометрических параметров и структуры поверхности — S и характера электродного процесса — b и i_0.

Величина коэффициента b для процесса выделения водорода на никелевом катоде в щелочном растворе близка к 0,043 (при использовании натуральных логарифмов) [9]. Нетрудно также показать, сравнивая уравнения (2) и (6), что при достаточно большой поляризации наклон кривой φ—$\ln I$ для трубчатого электрода должен быть вдвое больше наклона поляризационной кривой плоского электрода из того же материала в том же электролите. Действительно, угловой коэффициент экспериментальной кривой на рис. 6 при $I > 320$ µA равен 0,088, что хорошо соответствует удвоенной величине коэффициента b по литературным данным.

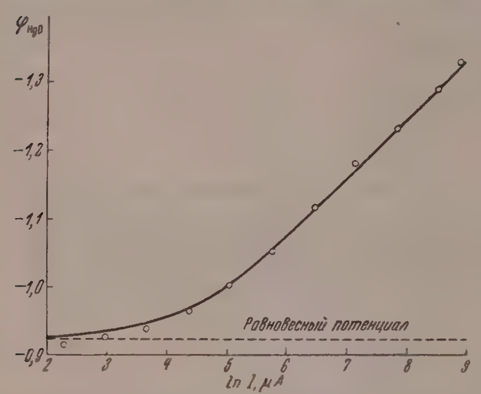


Рис. 6. Поляризационная кривая трубчатого электрода

Ток обмена i_0 для исследуемого процесса имеет порядок 10^{-6}—10^{-7} А/см² [9]. Для определения величины i_0 в нашем случае можно воспользоваться формулой (15). Как видно из (15), характер спада поляризации при выключении тока определяется безразмерным фактором αt. (Величина $\alpha = 2i_0/bC'$ имеет размерность t^{-1}.) На рис. 8 изображен график функции $F = e^{-2\alpha t}[1 - \Phi(\sqrt{\alpha t})]$. Изменяя масштаб осциллограмм разряжения по оси времени, попытаемся привести их в максимально возможное соответствие с этим графиком. Результат достигается при значении $\alpha = 1{,}2$.

Аналогичным образом можно воспользоваться осциллограммами заряжения, как это изображено на том же рисунке.

Хорошее совпадение опытных данных с теоретической кривой наблюдается при поляризации малыми токами, практически до 160 µA. При больших значениях поляризации экспериментальная кривая заряжения ложится ниже, а разряжения — выше теоретической.

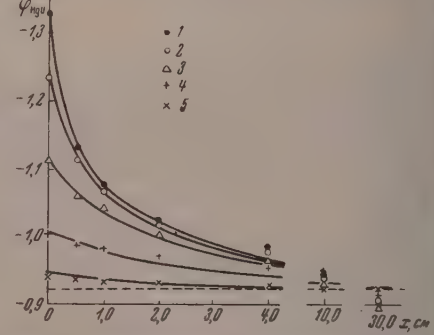


Рис. 7. Распределение потенциала по длине трубки. Пунктирная линия — равновесный потенциал. I_0 равняется: 1 — 7500 µA; 2 — 2600 µA; 3 — 640 µA; 4 — 160 µA; 5 — 40 µA.

Из полученного значения α, находим величину тока обмена *:

$$i_0 = \frac{1}{2}(\alpha bC') = 4{,}75 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2.$$

Рассчитаем теперь величину истинной поверхности трубки. Для этого

* Величина C' может быть принята равной двойнослойной емкости (~18 µF/см²), так как при малой поляризации, быстрой съемке кривых заряжения — разряжения и использовании только начальных участков этих кривых, влияние адсорбционной емкости не должно быть существенным.

можно исходить, например, из формулы (13). Результаты расчета по данным осциллограмм заряжения сведены в таблицу

I_0, μA	t, сек.	φ, mV	$\Phi(\sqrt{\alpha t})$	C, μF/см	S, см²/см
80	0,04	11,2	0,243	505	28,1
80	0,08	15,9	0,339	492	27,4
80	0,16	22,0	0,464	481	26,8
80	0,24	25,9	0,552	491	27,3
160	0,04	22,2	0,243	519	28,8
160	0,08	31,1	0,339	513	28,5
160	0,16	43,1	0,464	500	27,8
160	0,24	51,0	0,543	492	27,4

Определить C, а следовательно, и S можно также на основании данных по поляризации электрода переменным током. Эти данные изобра-

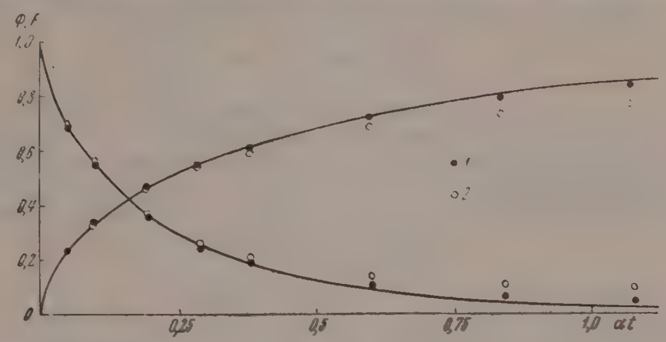


Рис. 8. Графики функций $\Phi(\sqrt{\alpha t})$ и $e^{-2\alpha t}[1 - \Phi(\sqrt{\alpha t})]$ (сплошные линии) и экспериментальные данные по заряжению и разряжению трубчатого электрода; I_0 равняется: 1 — 80 μA; 2 — 160 μA

жены на рис. 9. Как видно из рис. 9, $1/\omega C$ и R линейно зависят от $\omega^{-1/2}$. Считая, что отрезок, отсекаемый кривой $R = f(\omega^{-1/2})$ на оси ординат, соответствует сопротивлению электролита, можем написать

$$\frac{1}{\omega C} = \frac{435}{\sqrt{\omega}}, \quad R = \frac{475}{\sqrt{\omega}}.$$

Откуда, учитывая (28), получаем

$$Z = \frac{643}{\sqrt{\omega}}.$$

Подставляя полученное значение импеданса в (24), находим $C = 490$ μF/см или $S = 27{,}2$ см²/см, в близком соответствии с результатами, полученными по методу кривых заряжения.

В пересчете на 1 см² внутренней поверхности трубки, получим

$$S_{уд} = 10{,}8 \text{ см}^2/\text{см}^2.$$

Если сопоставить эту величину с данными Боудена и Райдила [10], которые нашли для свежей никелированной поверхности величину 12 см²/см², а для состаренной — 9,5 см²/см², то, по-видимому, полученный результат можно считать вполне вероятным.

Таким образом мы получили следующие данные:

$$S = 27{,}2\ см^2/см; \qquad i_0 = 4{,}75 \cdot 10^{-7}\ А/см^2;$$
$$C = 490\ \mu/см; \qquad b = 0{,}044.$$

Расчетная поляризационная кривая на рис. 6 построена на основании этих данных по формуле (6). Таким же путем, пользуясь формулой 7, построены расчетные кривые распределения потенциала по длине трубки (рис. 7).

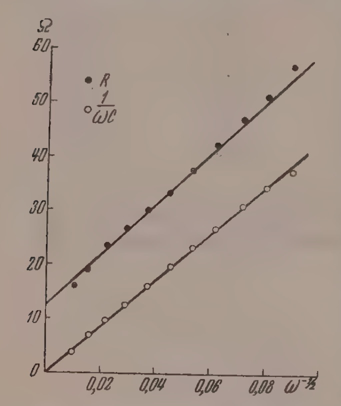


Рис. 9. Зависимость активного и емкостного сопротивления трубчатого электрод от частоты

Как видно из рис. 6, экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную кривую.

Для распределения потенциала по длине трубки, совпадение теории с опытом несколько менее удовлетворительное, что связано, по-видимому, с упрощениями, принятыми при выводе основного уравнения (4). Действительно, уравнение (4) строго справедливо для одномерного распространения тока. В нашем же случае — трубка конечного поперечного сечения — это уравнение справедливо лишь приближенно, в той мере, в которой можно считать, что поверхностями равного потенциала в электролите внутри трубки являются плоскости, нормальные к оси трубки. Кроме того, в глубине трубки, где плотность тока очень мала, может сказываться деполяризующее действие следов загрязнений в электролите.

Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают наши теоретические расчеты и позволяют применить их к изучению пористых электродов, рассматривая трубку как модель такого электрода. Это дает возможность, пользуясь данными по неустановившейся поляризации, находить такие характеристики пористого электрода, как удельная поверхность и ток обмена, определение которых иными методами затруднительно и которые нужны для расчета распределения тока внутри электрода.

Выражаем признательность М. А. Лошкареву за его участие в обсуждении нашей работы.

ВЫВОДЫ

1. Выведено дифференциальное уравнение неустановившейся поляризации электрода, имеющего форму длинной тонкой трубки, учитывающее заряжение двойного электрического слоя и разряд ионов.

2. Получены решения этого уравнения для случаев заряжения и разряжения электрода и для установившейся поляризации.

3. Рассмотрен случай пояризации трубчатого электрода переменным током.

4. Проведена экспериментальная проверка теории поляризации трубчатого электрода.

5. Методами кривых заряжения и поляризации переменным током найдена величина удельной поверхности электролитически осажденного никеля — 10,8 $см^2/см^2$.

6. Методом кривых заряжения найдена величина тока обмена для процесса катодного выделения водорода на никеле в 0,1 N растворе NaOH: $i_0 = 4{,}75 \cdot 10^{-7}$ $А/см^2$.

7. Разработанные методы могут служить средством для исследования пористых электродов.

Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила 3.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wagner, Journ. Electrochem. Soc., **98**, 116, 1951; J. Waber, Journ. Electrochem. Soc., **101**, 271, 1954.
2. В. П. Машовец, Журн. прикл. химии, **23**, 66, 1950; В. П. Машовец, Г. В. Форсблом, Журн. прикл. химии, **22**, 1083, 1949.
3. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **23**, 1477, 1949.
4. В. С. Даниель-Бек, Журн. физ. химии, **22**, 697, 1948.
5. О. С. Ксенжек, В. В. Стендер, ДАН, **106**, 487, 1956.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, В. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952.
7. Ф. Франк, Р. Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, Л.— М., 1937.
8. И. М. Рыжик, И. С. Градштейн, Таблицы интегралов, М.— Л., 1951.
9. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, **21**, 599, 1947.
10. S. Brunauer, The Adsorption of Gases and Vapors, I, 284, 1945.

POLARIZATION OF THE INNER SURFACE OF A TUBE

O. S. Ksenzhek* and *V. V. Stender *(Dnepropetrovsk)*

Summary

A theory is presented of the non-stationary polarization ofatube, applicable also to porous electrodes. In the latter case the tube may be regarded as a model of a single pore. With the aid of charging curves and alternating current polarization, data were obtained supporting the theory. The experiments were made with tubes the inner surface of which was nickel-plated. The methods developed may be used to determine the surface area and the exchange current of porous electrodes.

КИНЕТИКА ЦЕПНОГО ЗАТОРМОЖЕННОГО РАСПАДА ПРОПАНА И ИЗОБУТАНА С УЧАСТИЕМ НЕСКОЛЬКИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

А. Д. Степухович и Б. И. Хайкин

В работе [1] было показано, что учет двух активных центров (Н- CН₃-радикалов) в случае цепного распада этана, заторможенного некоторыми добавками (пропилен, изобутилен и др.) в условиях, когда квадратичным обрывом цепей можно пренебречь, приводит к уравнению для скорости распада w:

$$\frac{1}{w - w_0} = A' + B'c_{\text{доб}},$$

которое имеет такой же вид, как ранее полученное и экспериментально подтвержденное уравнение кинетики заторможенного цепного распада парафиновых углеводородов с учетом одного активного центра [2].

В уравнении (1) w_0— остаточная скорость полностью заторможенного распада, $c_{\text{доб}}$ — концентрация тормозящей добавки, а A' и B'— при фиксированном давлении некоторые постоянные, выражающиеся через константы скорости элементарных реакций. Что касается коэффициента B', то он полностью совпадает с коэффициентом B, входящим в уравнение работы [2], и связан с константой скорости реакции торможения. Коэффициент же A' может несколько отличаться от коэффициента A, приводимого в [2], и связан с различным взаимодействием активных центров со стенкой [1].

Задачей настоящей работы является распространение уравнения (1) на более сложные углеводороды и, в частности, вывод уравнения, аналогичного (1), для скорости цепного распада пропана и изобутана в присутствии малых тормозящих добавок при участии в процессе двух активных центров.

Для цепного распада пропана и изобутана принимаем следующую общую схему:

0) $M \rightleftarrows \dot{C}H_3 + \dot{R}_3$ $\quad k_0$

1′) $\dot{C}H_3 + M \rightleftarrows CH_4 + \dot{R}_4$ $\quad k_1'$,

1″) $\dot{C}H_3 + M \rightleftarrows CH_4 + \dot{R}_5$ $\quad k_1''$, $\quad k_1' + k_1'' = k$

2) $\dot{R}_3 \rightleftarrows H + C_2H_4$ $\quad k_2$;

3′) $\dot{H} + M \rightleftarrows H_2 + \dot{R}_4$ $\quad k_3'$,

3″) $H + M \rightleftarrows H_2 + \dot{R}_5$ $\quad k_3''$, $\quad k_3' + k_3'' = k$

4) $\dot{R}_4 \rightleftarrows \dot{C}H_3 + M_1$ $\quad k_4$;

5) $\dot{R}_5 \rightleftarrows H + M_2$ $\quad k_5$;

6) H + стенка ⇄ адсорбат $\quad k_6$;

7) $\dot{C}H_3$ + стенка ⇄ адсорбат $\quad k_7$;

7) $H + M_{\text{доб}} \rightleftarrows \dot{R}_{\text{неакт}} + H_2$ $\quad k_8$;

9) $\dot{C}H_3 + M_{\text{доб}} \rightleftarrows \dot{R}_{\text{неакт}} + CH_4$ $\quad k_9$.

Через M, M_1, M_2, $\dot{R}_3$, $\dot{R}_4$ и $\dot{R}_5$ обозначены соответственно молекулы пропана, этилена, пропилена $\dot{C}_2H_5$, н-$\dot{C}_3H_7$ и изо-$\dot{C}_3H_7$ — радикалы в случае цепного распада пропана и молекулы изобутана, пропилена, изобутилена, изо-$\dot{C}_3H_7$, н-$\dot{C}_4H_9$ и изо-$\dot{C}_4H_9$ — радикалы в случае цепного распада изобутана.

В этой схеме цепного распада пропана и изобутана мы пренебрегаем квадратичными обрывами цепей (так как рассматривается случай низких давлений), а также образованием этана по реакции:

$$\dot{C}_2H_5 + C_3H_8 \rightleftarrows C_2H_6 + \dot{C}_3H_7,$$

и пропана по реакции:

$$\text{изо-}\dot{C}_3H_7 + C_4H_{10} \rightleftarrows C_3H_8 + \dot{C}_4H_9.$$

Введем следующие обозначения для концентраций: $(H) = (\dot{R}_1)$, $(\dot{C}H_3) = (\dot{R}_2)$, $(\text{н-}\dot{C}_3H_7) = (\dot{R}_4)$, $(\dot{C}_2H_5) = (\dot{R}_3)$ $(\text{изо-}\dot{C}_3H_7) = (\dot{R}_5)$, $(C_3H_8) = (M)$, $c_{доб} = (x)$ в случае цепного распада пропана и $(H) = (\dot{R}_1)$, $(\dot{C}H_3) = (\dot{R}_2)$, $(\text{изо-}C_3H_7) = (\dot{R}_3)$, $(\text{н-}\dot{C}_4H_9) = (\dot{R}_4)$, $(\text{изо-}\dot{C}_4H_9) = (\dot{R}_5)$, $(C_4H_{10}) = (M)$ и $c_{доб} = (x)$ в случаев цепного распада изобутана.

В общем случае, для скорости цепного распада пропана и изменения концентраций промежуточных продуктов со временем, на основании вышеприведенной схемы получаем следующую систему дифференциальных уравнений:

$$w = -\frac{d(M)}{dt} = k_0(M) + k_1(M)(\dot{R}_2) + k_3(M)(\dot{R}_1), \tag{2}$$

$$\frac{d(\dot{R}_i)}{dt} = a_{i0} + \sum_j a_{ij}(\dot{R}_j) \quad j = 1, \ldots, 5. \tag{3}$$

В уравнении (3) a_{i0} — скорости зарождения i-х промежуточных продуктов, а индекс j относится к тем $\dot{R}_j$, с которыми связано исчезновение или появление радикалов $\dot{R}_i$.

Значения a_{i0} и a_{ij} находятся из схемы распада пропана и изобутана:

$$a_{11} = -k_3(M) - k_6 - k_8(x),\ a_{13} = k_2,\ a_{15} = k_5,\ a_{20} = k_0(M),$$

$$a_{22} = -k_1(M) - k_7 - k_9(x),\ a_{24} = k_4,\ a_{30} = k_0(M),\ a_{33} = -k_2,$$

$$a_{41} = k_3'(M),\ a_{42} = k_1'(M),\ a_{44} = -k_4,\ a_{51} = k_3''(M),\ a_{52} = k_1''(M), a_{55} = -k_5.$$

Остальные $a_{ij} = 0$.

Применяя метод Боденштейна $\left(\frac{d(\dot{R}_i)}{dt} = 0\right)$, получим систему алгебраических уравнений, из которой тривиальным путем находятся концентрации $(\dot{R}_1)$ и $(\dot{R}_2)$ $(\dot{R}_1) = \frac{\Delta_1}{\Delta}$ и $(\dot{R}_2) = \frac{\Delta_2}{\Delta}$, где $\Delta, \Delta_1, \Delta_2$ — детерминанты пятого порядка, имеющие значения

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} & 0 & a_{15} \\ 0 & a_{22} & 0 & a_{24} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & 0 & 0 \\ a_{41} & a_{42} & 0 & a_{44} & 0 \\ a_{51} & a_{52} & 0 & 0 & a_{55} \end{vmatrix} = -k_2k_4k_5\{[k_6 + k_8(x)][k_7 + k_9(x)] +$$

$$+ k_1''(M)[k_6 + k_8(x)] + k_3'(M)[k_7 + k_9(x)]\};$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & a_{13} & 0 & a_{15} \\ -a_{20} & a_{22} & 0 & a_{24} & 0 \\ -a_{30} & 0 & a_{33} & 0 & 0 \\ 0 & a_{42} & 0 & a_{44} & 0 \\ 0 & a_{52} & 0 & 0 & a_{55} \end{vmatrix} = -k_2k_4k_5k_0\,(\mathrm{M})\,[2k_1''(\mathrm{M}) + k_7 + k_9\,(x)];$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} & 0 & a_{15} \\ 0 & -a_{20} & 0 & a_{24} & 0 \\ 0 & -a_{30} & a_{33} & 0 & 0 \\ a_{41} & 0 & 0 & a_{44} & 0 \\ a_{51} & 0 & 0 & 0 & a_{55} \end{vmatrix} = -k_2k_4k_5k_0\,(\mathrm{M})\,[2k_3'(\mathrm{M}) + k_6 + k_8\,(x)].$$

Для $(\dot{\mathrm{R}}_1)$ и $(\dot{\mathrm{R}}_2)$ получаем существенно положительные решения

$$(\dot{\mathrm{R}}_1) = \frac{k_0\,(\mathrm{M})\,[2k_1''(\mathrm{M}) + k_7 + k_9\,(x)]}{[k_6 + k_8\,(x)]\,[k_7 + k_9\,(x)] + k_1''(\mathrm{M})\,[k_6 + k_8\,(x)] + k_3'\,(M)\,[k_7 + k_9\,(x)]};$$

$$(\dot{\mathrm{R}}_2) = \frac{k_0\,(\mathrm{M})\,[2k_3'(\mathrm{M}) + k_6 + k_8\,(x)]}{[k_6 + k_8\,(x)]\,[k_7 + k_9\,(x)] + k_1''(\mathrm{M})\,[k_6 + k_8\,(x)] + k_3'(\mathrm{M})\,[k_7 + k_9\,(x)]}.$$

Подставляя $(\dot{\mathrm{R}}_1)$ и $(\dot{\mathrm{R}}_2)$ в выражение для скорости (2) и обозначая $k_0\,(\mathrm{M}) = w$ (скорость первичного распада пропана или изобутана, которая при малы дdin давлениях будет выражаться так, независимо от того происходит распа гетерогенным путем или гомогенно), получим:

$$\frac{1}{w - w_0} = \frac{1}{w_0\,(\mathrm{M})} \times$$

$$\times \frac{k_8k_9\,(x)^2 + [k_7k_8 + k_6k_9 + (k_8k_1'' + k_9k_3')\,(\mathrm{M})]\,(x) + k_6k_7 + [k_6k_7 + k_7k_3]\,(M)}{[k_1k_8 + k_3k_9]\,(x) + k_1k_6 + k_3k_7 + 2\,[k_1k_3' + k_3\,k_1'']\,(\mathrm{M})},$$

Введем обозначения: $A_1 = k_8k_9$, $B_1 = k_7k_8 + k_6k_9 + [k_8k_1'' + k_9k_3']\,(\mathrm{M})$,

$$C_1 = k_6k_7 + [k_6k_1'' + k_7k_3']\,(\mathrm{M}),\ \ A = k_1k_8 + k_3k_9,$$
$$B = k_1k_6 + k_3k_7 + 2\,[k_1k_3' + k_3k_1'']\,(\mathrm{M}).$$

Поделив в выражении для скорости числитель на знаменатель, получи

$$\frac{1}{w - w_0} = \frac{1}{w_0\,(\mathrm{M})}\,\frac{A_1}{A}\,(x) + \frac{1}{w_0\,(\mathrm{M})}\,\frac{B - \frac{A_1B}{A}}{A} + \text{остаток}.$$

Остаток от деления равен:

$$\frac{A^2C_1 - ABB_1 + B^2A}{w_0\,(\mathrm{M})\,A^2} =$$

$$= \frac{2(k_1k_3' + k_3k_1)[k_8k_9(k_3'k_1 + k_3k_1'') - k_8^2k_1k_1'' - k_9k_3k_3'](\mathrm{M})^2 + (k_1k_8 + k_3k_9)[k_1k_3'(k_7k_8 - k_6k_9)]\,(\mathrm{M})}{w_0\,(\mathrm{M})\,A^2} +$$

$$+ \frac{2(k_1k_3' + k_3k_1'')[k_8k_9(k_1k_6 + k_3k_7) - k_8^2k_1k_7 - k_9^2k_3k_6](\mathrm{M}) + k_1k_3(k_7k_8 - k_6k_9)^2}{w_0\,(\mathrm{M})\,A^2}$$

и обращается в нуль при условии, если

$$\frac{k_8}{k_9} = \frac{k_3}{k_1},$$

$$\frac{k_8}{k_9} = \frac{k_6}{k_7}.$$

Из соображений кинетики эти условия представляются достаточно ероятными. Действительно, k_8 и k_9 представляют собой константы скоости реакций $\dot{H}$ и $\dot{C}H_3$-радикалов с однойи той же непредельной молекуой добавки, а k_3 и k_1— константы скорости реакции тех же радикалов молекулой предельного углеводорода. Условие (4) можно представить виде

$$\frac{s_8}{s_9} e^{-(E_8-E_9)/RT} = \frac{s_3}{s_1} e^{-(E_3-E_1)/RT}. \quad (5)$$

Іоскольку реакции торможения и развития цепей однотипны, т. е. предтавляют собой бимолекулярные реакции отрыва атома H от непредельой или предельной молекулы, то они характеризуются одинаковым значением отношений стерических факторов, так как в первом приближении ти отношения зависят только от этих радикалов, но не от тех молекул, т которых происходит отрыв атома водорода. Таким образом, поскольку тношения s_8/s_9 и s_1/s_3 равны в первом приближении, равенство отношеий констант k_8/k_9 и k_3/k_1 сведется к равенству разностей энергий активаий $E_8— E_9$ и $E_3—E_1$. На основании зависимости Поляни для энергии ктивации и теплового эффекта реакции

$$\varepsilon_0 = A - \alpha q^* \quad (6)$$

азности энергий активаций в первом приближении определяются разостями тепловых эффектов реакций

$$\dot{H} + R'H \rightarrow H_2 + \dot{R}' + q_1',$$
$$\dot{C}H_3 + R'H \rightarrow CH_4 + \dot{R}' + q_2',$$
$$\dot{H} + R''H \rightarrow H_2 + \dot{R}'' + q_1'',$$
$$\dot{C}H_3 + R''H \rightarrow CH_4 + \dot{R}'' + q_2'',$$

де через R′ H и R″ H обозначены молекулы непредельных и предельных глеводордов, а через q_j^i — тепловые эффекты реакций. Но разности тепловых эффектов реакции можно представить в виде:

$$\begin{aligned} q_1' - q_2' &= (Q_{H_2} - Q_1) - (Q_{CH_4} - Q_1) = Q_{H_2} - Q_{CH_4}, \\ q_1'' - q_2'' &= (Q_{H_2} - Q_2) - (Q_{CH_4} - Q_2) = Q_{H_2} - Q_{CH_4}, \end{aligned} \quad (7)$$

де Q_{H_2}, Q_{CH_4}, Q_1 и Q_2 являются энергиями разрыва связи между атомами молекуле водорода и C—H связей в метане и в молекулах непредельного предельного углеводорода. Следовательно, на основании (7) равенство тношений k_3/k_1 и k_8/k_9 в первом приближении выполняется.

Несколько особо обстоит дело с условием (5), так как нет еще подробых данных о реакциях обрыва на стенках (в частности для CH_3 радикала).)днако опираясь на анализ данных, полученных в [2], можно прийти заключению о выполнимости условия (5).

Основываясь на равенстве отношений констант, мы можем оценивать екоторые из них, относящиеся еще к мало изученным процессам. Например, если известны константы скорости реакций взаимодействия $\dot{H}$ и $\dot{C}H_3$ радикалов с непредельными или предельными молекулами, а также стеночная константа для атомов $\dot{H}$, то можно оценить еще плохо известную константу захвата $\dot{C}H_3$ радикалов теми же стенками**.

Из вышеизложенного следует, что кинетика распада пропана и изобутана будет описываться уравнением вида $\frac{1}{W - W_0} = A' + B' c_{доб}$, которое идентично уравнению (1), выведенному для этана в [1].

* Унифицированный Н. Н. Семеновым [3].

** По расчетам А. Д. Степуховича энергия активации захвата CH_3-радикалов на кварце равна 13,5 *ккал*, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по заторможенному крекингу [2].

ВЫВОДЫ

1. Выведено кинетическое уравнение заторможенного цепного крекинга пропана и изобутана с участием нескольких активных центров.

2. Показано, что уравнение, полученное ранее для этана [1], распространяется и на более сложные углеводороды.

3. Показано, что константы скоростей реакций замещения различны[х] радикалов с одними и теми же предельными или непредельными молек[у]лами в первом приближении находятся в постоянном отношении, что можно использовать для вычислений неизвестных констант.

Саратовский государственный
университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
3.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, ДАН, 96, 111, 1954.
2. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 889; 90, 213, 1953.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционн[ой] способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.

KINETICS OF THE MULTI-CENTERED CHAIN RETARDATION OF PROPANE AND ISOBUTANE DECOMPOSITION AT LOW PRESSURES

A. D. Stepukhovich **and** ***B. I. Khaikin*** *(Saratov)*

Summary

It is shown that the kinetic equations for the retarded chain cracking previou[sly] derived by Stepukhovich for three active centers (the cracking of ethane) hold also for [the] case of more complex hydrocarbons, the decomposition of which occurs with the pa[rti]cipation of five radicals.

The condition of validity of the equation for propane and butane is that the rate c[on]stants of the substitution of various radicals in the same saturated or unsaturated m[ole]cules as well as the rate constants of the capture of the radicals by the walls of the ve[ssel] are in a constant ratio to each other.

Simple ratios have been obtained between the constants of the reaction of chain [de]velopment and interruption in space or on the walls. A new method of calculating [the] rate constants of radical capture by the walls from the experimental data on hydrocar[bon] cracking retarded by the addition of inhibitors has been proposed.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРНОГО, БРОМНОГО И ЙОДНОГО ОЛОВА С НЕКОТОРЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Ю. Н. Вольнов

Взаимодействие хлорного и бромного олова с алифатическими спиртами изучал Пфейффер [1] препаративным методом. Им выделены и изучены соединения $SnCl_4 \cdot 2CH_3OH$ и $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$ [2]. Соединения хлорного олова со спиртами изучались Розенгеймом и Шнабелем [3].

Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская [4], изучая вязкость и плавкость системы $SnBr_4$— C_2H_5OH, указывают на образование соединений $SnBr_4 . 3C_2H_5OH$ и, по-видимому, $SnBr_4 . 2C_2H_5OH$.

С. В. Рогов, изучая электропроводность и вязкость системы $SnCl_4$ — C_2H_5OH, установил образование соединений $SnCl_4 . 4C_2H_5OH$ и $SnCl_2 . 2C_2H_5OH$ [5].

В нашей работе криоскопическим методом В. В. Удавенко [6] изучены системы, образованные хлорным, бромным и йодным оловом с метиловым, этиловым, пропиловым, н-бутиловым и изоамиловым спиртами.

Методика работы заключалась в изучении температур замерзания бензольных растворов вышеуказанных компонентов при различных их соотношениях в смесях и построении изоконцентрат: Δt — состав и молекулярный вес — состав [7].

Хлорное олово получено из олова и хлора и очищено многократной перегонкой. Бромное олово получалось пропусканием паров брома над нагретым в фарфоровой трубке оловом и очищено многократной перегонкой. Йодное олово получено при кипячении бензольного раствора возогнанного йода с металлическим оловом и очищено последующими многократными перекристаллизациями из кипящего бензола. От бензола готовый продукт освобожден просушкой в вакууме. Спирты обезвожены окисью кальция и металлическим натрием и очищены многократной перегонкой. Очистка исходных веществ производилась до тех пор, пока их температуры кипения и плавления, удельные веса и коэффициенты преломления не совпали с литературными данными.

На основании данных, полученных при изучении систем: хлорное олово — спирты нами построены изоконцентраты молекулярный вес — состав для концентраций исходных растворов хлорного олова и спиртов в бензоле 0,5; 0,35; 0,25 и 0,10 *моль/кг*. На оси абсцисс откладывались молекулярные проценты хлорного олова, рассчитанные по отношению к спирту. Изоконцентраты, молекулярный вес — состав характеризуются острым, не смещающимся при разбавлении максимумом, соответствующем 33,3 мол.% хлорного олова.

На рис. 1 показаны изоконцентраты 0,5; 0,25 и 0,10 *моль/кг* для системы: $SnCl_4$ — CH_3OH. Максимум изоконцентрат снижается при разбавлении растворов. Влияние разбавления на расположение максимумов систем: хлорное олово — этиловый спирт, хлорное олово — пропиловый спирт; хлорное олово — н-бутиловый спирт; хлорное олово — амиловый спирт, совершенно аналогично системе хлорное олово — метиловый спирт.

Изоконцентраты для 0,5 *моль/кг* вышеперечисленных систем, образованных хлорным оловом, приведены на рис. 2. Их максимумы соответствуют 33,3 мол.% $SnCl_4$ и указывают на образование соединений $SnCl_4 \cdot 2ROH$.

Микроскопическое изучение кристаллической фазы, образующейся при замерзании смешанных бензольных растворов спиртов и хлорного олова, указывает на выпадение эвтектической смеси кристаллов бензола и соединений хлорного олова со спиртами, отличающихся малой растворимостью в бензоле при температуре замерзания. На основании этого следует считать, что высота максимумов и расположение изоконцентрат рис. 2 обусловлены выпадением эвтектики.

Ввиду того что рассчитанные значения молекулярных весов вследстви[е] выпадения эвтектики явно завышены, нами построены изоконцентрат[ы]

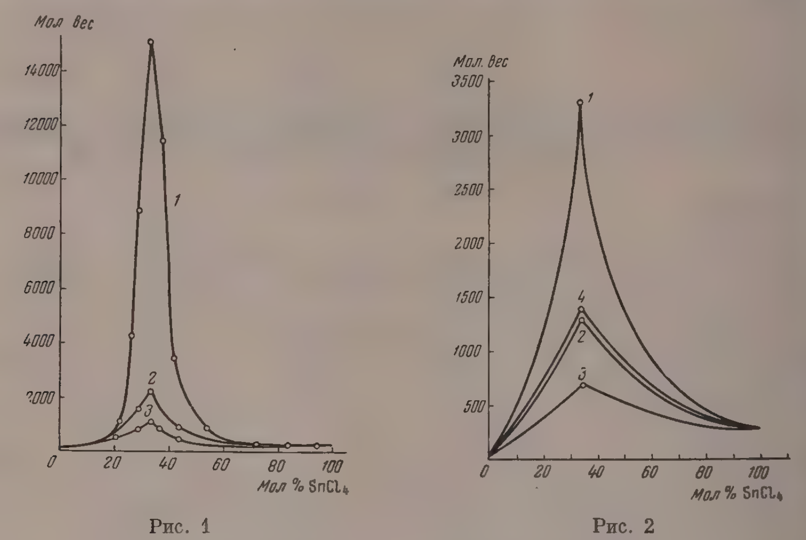


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Система $SnCl_4$ — CH_3OH. *1* — концентрация 0,5 *моль/кг*; *2* — концентрация 0,25 *моль/кг*; *3* — концентрация 0,1 *моль/кг*

Рис. 2. Система $SnCl_4$ — ROH при концентрации 0,5 *моль/кг*; *1* — C_2H_5OH; *2* — C_3H_7OH; *3* — C_4H_9OH; *4* — $C_5H_{11}OH$

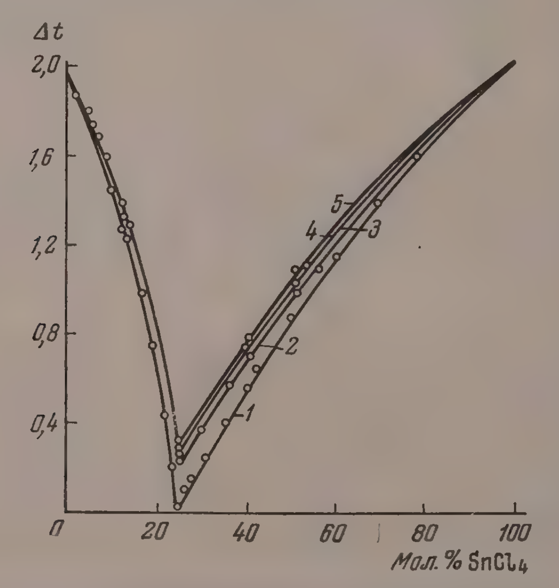


Рис. 3. Система $SnCl_4$— ROH при концентрации 0,5 *моль/кг*; *1*—CH_3OH; *2* — C_2H_5OH; *3* — C_3H_7OH; *4* — C_4H_9OH; *5* — $C_5H_{11}OH$.

Δt — состав, изображенные на рис. 3. Их минимум соответствует обр[а]зованию соединений $SnCl_4 \cdot 2CH_3OH$; $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$; $SnCl_4 \cdot 2C_3H_7OH$; $SnCl_4 \cdot 2$ н-C_4H_9OH и $SnCl_4 \cdot 2$ i-$C_5H_{11}OH$.

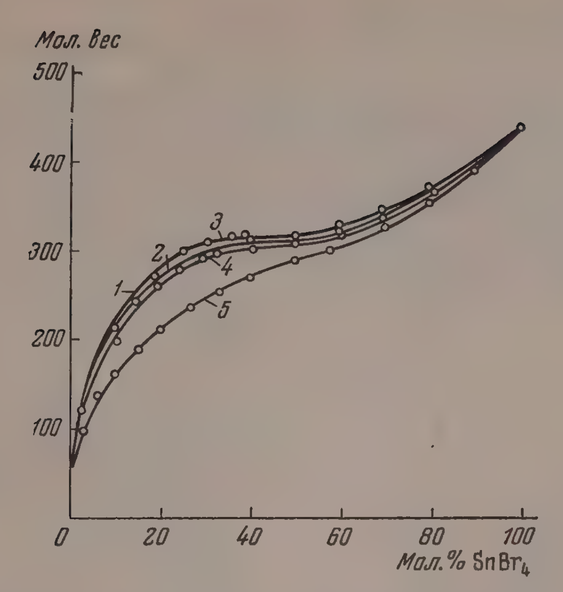


Рис. 4. Система $SnBr_4$ — ROH при концентрации 0,5 *моль/кг*; *1* — $C_5H_{11}OH$; *2* — C_4H_9OH; *3* — C_3H_7OH; *4* — C_2H_5OH; *5* — CH_3OH

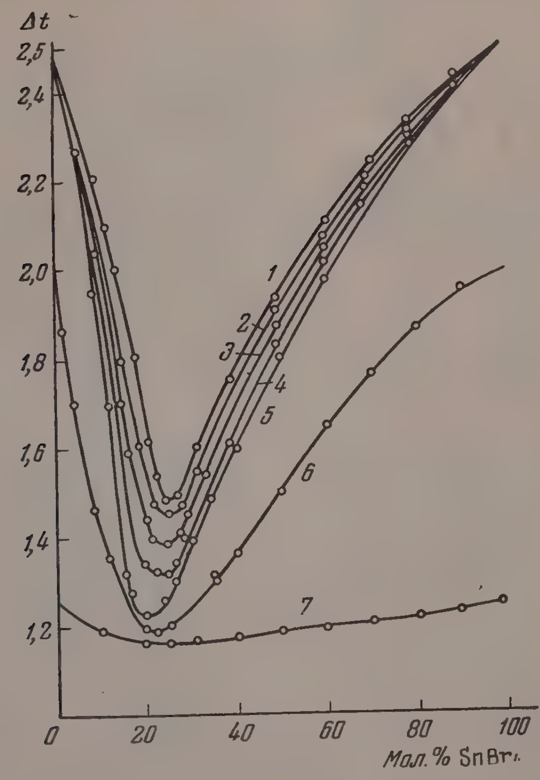


Рис. 5. Система $SnBr_4$ — ROH при концентрации 0,5 *моль/кг*; *1* — $C_5H_{11}OH$; *2* — C_4H_9OH; *3* — C_3H_7OH; *4* — C_2H_5OH; *5* — CH_3OH. При концентрации 0,4 *моль/кг*; *6* — $C_5H_{11}OH$ и при концентрации 0,25 *моль/кг*; *7* — $C_5H_{11}OH$

На основании данных, полученных при изучении систем: бромное олово — спирты, нами построены изоконцентраты: молекулярный вес — состав для 0,5; 0,4; 0,25 и 0,10 *моль/кг*. На рис. 4 нанесены изоконцентраты для 0,5 *моль/кг* систем, образованных бромным оловом с метиловым, этиловым, пропиловым, н-бутиловым и изоамиловым спиртами.

Изоконцентраты молекулярный вес — состав изображаются S-образными кривыми, не имеющими максимумов и минимумов. Перегиб кривых лежит около 25 мол. % $SnBr_4$.

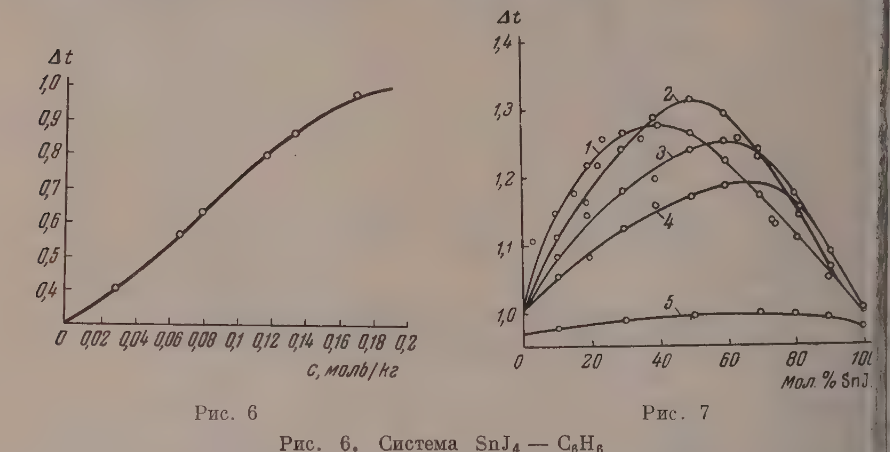


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Система SnJ_4 — C_6H_6

Рис. 7. Система SnJ_4 — ROH при концентрации 0,2 *моль/кг*. *1* — $C_5H_{11}OH$; *2* — C_4H_9OH; *3* — C_3H_7OH; *4* — C_2H_5OH и при концентрации 0,1 *моль/кг*; *5* — C_2H_5OH

При разбавлении изоконцентраты всех изученных систем, включающих бромное олово и спирты, спрямляются. Изоконцентраты: Δt — состав имеют четкий минимум. На рис. 5 изображены изоконцентраты: Δt — состав системы $SnBr_4$ — CH_3OH для 0,50; 0,40 и 0,25 *моль/кг*. Изоконцентрата для 0,5 *моль/кг* имеет минимум при 20 мол. % $SnBr_4$. При разбавлении минимум смещается и для концентрации 0,25 *моль/кг* он соответствует 25 мол. % $SnBr_4$. Для остальных систем: бромное олово — спирты при разбавлении наблюдается меньшее смещение минимума изоконцентрат: Δt — состав с 25 мол. % $SnBr_4$ в сторону увеличения мол. % $SnBr_4$.

Йодное олово ограниченно растворимо в бензоле. Ввиду малой его растворимости мы работали с растворами концентрации 0,2 и 0,1 *моль/кг*.

Как видно из рис. 6, понижение температуры замерзания растворов йодного олова в бензоле нелинейно зависит от концентрации. Наибольшие отклонения от линейности нами наблюдались в интервале концентраций 0,13—0,2 *моль/кг*. Изоконцентраты: Δt — состав для систем, образованных йодным оловом с этиловым, пропиловым, н-бутиловым и изоамиловым спиртами проходят через плавный максимум.

На рис. 7 изображены изоконцентраты Δt системы: SnJ_4—C_2H_5OH для концентраций 0,2 и 0,1 *моль/кг*.

Максимум этих изоконцентрат при разбавлении становится плоским и смещается в сторону уменьшения мол. % SnJ_4.

Сопоставление изоконцентрат для 0,5 *моль/кг* остальных изученных систем, включающих йодное олово и спирты, показывает, что с увеличением молекулярного веса и поляризуемости спиртов их максимум смещается в сторону уменьшения мол. % SnJ_4 (рис. 7).

Изоконцентраты: молекулярный вес — состав для этих же систем изображены на рис. 8. Они имеют вид выпуклых к оси состава кривых. При

разбавлении изоконцентраты спрямляются, как видно из приведенного на рис. 8 примера 0,2 и 0,1 моляльных растворов йодного олова и этилового спирта.

Наиболее устойчивыми соединениями в системах: хлорное олово — спирты являются, как это видно из опытных данных, соединения типа $SnCl_4 \cdot 2ROH$.

Наблюдавшееся С. В. Роговым при изучении электропроводности и вязкости системы $SnCl_4 — C_2H_5OH$ соединение $SnCl_4 \cdot 4C_2H_5OH$ в бензольных растворах, видимо, полностью диссоциирует и не отражается на изоконцентратах: молекулярный вес — состав и Δt — состав.

В системах $SnBr_4$ — спирты наблюдается смещение минимумов изоконцентрат Δt — состав. Это явление можно объяснить смещением равновесий:

$$SnBr_4 \cdot 4ROH \rightleftarrows SnBr_4 \cdot 3ROH + ROH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows SnBr_4 \cdot 2ROH + 2ROH,$$

при разбавлении раствора в сторону уменьшения числа молекул адденда в комплексе.

Положение минимумов, по нашему мнению, указывает на образование соединений $SnBr_4 \cdot 4CH_3OH$ и $SnBr_4 \cdot 3CH_3OH$, а также $SnBr_4 \cdot 3C_2H_5OH$; $SnBr_4 \cdot 3C_3H_7OH$; $SnBr_4 \cdot 3н\text{-}C_4H_9OH$ и $SnBr_4 \cdot 3i\text{-}C_5H_{11}OH$.

Для системы $SnBr_4 — C_2H_5OH$ образование соединения $SnBr_4 \cdot 3C_2H_5OH$ установлено Н. С. Курнаковым и Н. К. Воскресенской.

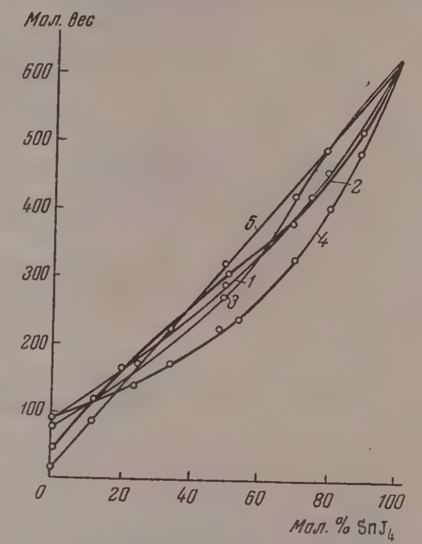


Рис. 8. Система SnJ_4 — ROH при концентрации 0,2 *моль/кг*; *1* — C_2H_5OH; *2* — C_3H_7OH; *3* — C_4H_9OH; *4* — $C_5H_{11}OH$ и при концентрации 0,1 *моль/кг*; *5* — C_2H_5OH

На смещение минимумов изоконцентрат: Δt — состав может оказать влияние процесс электролитической диссоциации образовавшихся комплексных соединений.

Наличие максимумов на изоконцентратах: Δt — состав в системах: йодное олово — спирты указывает на увеличение числа частиц растворенных веществ в системах по сравнению с числом частиц в исходных растворах и спиртах. На диссоциацию йодного олова в бензольных растворах указывает нелинейный характер изоконцентраты M — состав, вогнутой к оси состава.

Значительное увеличение диссоциации, обусловливающее появление максимумов изоконцентраты Δt — состав в системах: SnJ_4 — ROH, происходит, по-видимому, под влиянием образования неустойчивых комплексных соединений йодного олова со спиртами. С увеличением молекулярного веса и поляризуемости молекул спиртов максимум диссоциации смещается в сторону большего избытка спирта.

Приведенные результаты показывают, что атомный вес и поляризуемость иона галогена существенно влияют на комплексообразование в изученных системах. С их увеличением диссоциация комплексных соединений и число молекул адденда в более устойчивом комплексе увеличиваются.

ВЫВОДЫ

1. Криоскопическим методом изучены системы, образованные хлорным, бромным и йодным оловом с метиловым, этиловым, пропиловым, н-бутиловым и изоамиловым спиртами.

2. Хлорное олово со спиртами образует устойчивые соединения ти $SnCl_4 \cdot 2ROH$.

3. Бромное олово со спиртами образует диссоциирующие соединен $SnBr_4 \cdot 3ROH$. В системе $SnBr_4 — CH_3OH$ наблюдается образование единений $SnBr_4 . 4CH_3OH$ и $SnBr_4 . 3CH_3OH$.

4. Йодное олово диссоциирует в бензольных растворах.

5. В системах, образованных йодным оловом со спиртами, наблюдает диссоциация. С увеличением молекулярного веса и поляризуемости мо кул спиртов максимум диссоциации смещается в сторону избытка спир

Ленинградский технологический институт холодильной промышленности

Поступила 5.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922.
2. P. Pfeiffer, Zs anal. Chem., 87, 243, 1914.
3. A. Rosenheim u. R. Schnabel, Ber., 38, 2778, 1905.
4. Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. мич., № 4, 797, 1937.
5. С. В. Рогов, Диссертация Ленингр. педагог. ин-та им. Герцена, 1954.
6. В. В. Удовенко, Журн. общ. химии, 11, 276, 1941.
7. Ю. Н. Вольнов, Журн. физ. химии, 29, 1646, 1955.

T E REACTION OF TIN CHLORIDES, BROMIDES AND IODIDES WITH SOME ALIPHATIC ALCOHOLS

Yu. N. Vol'nov (Leningrad)

Summ ary

The systems tin chloride, tin bromide and tin iodide with methyl alcoh n-propyl alcohol, n-butyl alcohol and isoamyl alcohol were studied by a cryosco method of physico-chemical analysis. The maxima of the molecular weight composition curves for systems with tin chloride correspond to 33.3 molar % tin chlori and bear witness to the formation of the compounds $SnCl_4 \cdot 2ROH$. Tin bromide form the compounds $SnBr_4 \cdot 4ROH$ and $SnBr_4 \cdot 3ROH$.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ СПИРТОВ

А. А. Баландин и С. Л. Киперман

Согласно представлениям о кинетике гетерогенных каталитических еакций, развитым, главным образом, Гиншельвудом и Швабом [1,2], корость процесса на однородной поверхности катализатора, если она пределяется актом элементарной реакции на поверхности, при отсутстии взаимодействия адсорбированных частиц, выражается уравнением:

$$\omega = k \prod_{(r)} \frac{a_r p_r}{1 + \sum_j a_j p_j}, \tag{1}$$

де ω — скорость реакции, k — константа скорости, p_r и p_j— парциальые давления веществ, находящихся в системе, причем индексы $r = 1,2,3$ тносятся к исходным веществам, а $j = 1,2,\ldots, r, \ldots$ —ко всем веществам, рисутствующим в системе (т. е. также и к продуктам реакции и к посторонним веществам), a_r и a_j— постоянные, обычно трактуемые как адсорбционные коэффициенты соответствующих компонентов, экспоненциально связанные с величинами теплот адсорбции компонентов на активной оверхности катализатора. Уравнение (1) вытекает из «закона действия оверхностей» Лэнгмюра [3], без учета множителя, выражающего долю вободной поверхности катализатора.

Экспериментальные данные [4—11] по кинетике дегидрогенизации низших гомологов алифатических спиртов отвечают уравнению:

$$\omega = k \frac{a_1 p_1}{1 + \sum_j a_j p_j}, \tag{2}$$

интерпретируемому на основе указанных выше представлений, как вытекающее из уравнения (1), если пренебречь единицей в знаменателе, по сравнению с остальными членами; в соответствии с этим, постоянные a_j рассматриваются как адсорбционные коэффициенты.

Одним из авторов [14] недавно показано, что уравнения типа (2) справедливы и для процессов дегидрогенизации на энергетически неоднородных поверхностях катализаторов, при условии, если такие поверхности, названные квазиоднородными, характеризуются постоянством отношения адсорбционных коэффициентов различных компонентов реакции на разных местах поверхности. Последнее условие означает, что теплоты адсорбции любого из компонентов при переходе от одного места квазиоднородной поверхности к другому изменяются одинаково.

Ниже дается другой, чем в работах [1—11], вывод уравнений кинетики дегидрогенизации спиртов, причем учитывается квазиоднородность поверхности катализаторов; при этом, в отличие от прежней трактовки, сначала не делается предположения о том, что скорость процесса лимитируется той или иной стадией.

Предполагаем процесс дегидрогенизации спирта идущим через следующие стадии, со сравнимыми скоростями:

$$\left.\begin{array}{l} \text{I. } C_nH_{2n+1}OH + [K] \underset{v_1'}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n+1}OH\,[K]; \\ \text{II. } C_nH_{2n+1}OH\,[K] \underset{v_2'}{\overset{v_2}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O\,[K] + H_2\,[K]; \\ \text{III. } C_nH_{2n}O\,[K] \underset{v_3'}{\overset{v_3}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O + [K]; \\ \text{IV. } H_2\,[K] \underset{v_4'}{\overset{v_4}{\rightleftarrows}} H_2 + [K]. \end{array}\right\} \quad (3)$$

В схеме (3) символ [K] обозначает активную поверхность катализатора; v_1, v_2, v_3, v_4 — скорости стадий в прямом направлении, характеризующиеся константами скорости k_1, k_2, k_3, k_4; v_1', v_2', v_3', v_4' — скорости стадий в обратном направлении, с константами скорости k_1', k_2', k_3', k_4'. Следует иметь в виду, что согласно мультиплетной теории, общая поверхность, занятая образующимися продуктами реакции, в данном случае равна поверхности, занятой исходным адсорбированным веществом, поэтому, хотя реакция и идет с увеличением числа молекул, можно не учитывать дополнительной доли свободной поверхности катализатора, необходимой для адсорбции продуктов.

Если в системе присутствует постороннее вещество, то к схеме (3) может быть добавлена стадия

$$\text{V. } X + [K] \underset{v_5'}{\overset{v_5}{\rightleftarrows}} X\,[K], \quad (4)$$

принимаемая равновесной (т. е. скорости ее в прямом и обратном направлениях одинаковы).

На основании метода стационарных концентраций Боденштейна считаем поверхностные концентрации компонентов реакции постоянными. Скорость процесса $d\omega$ на данной i-ой группе мест квазиоднородной поверхности, характеризующихся величинами теплот адсорбции компонентов от $(\lambda_j)_i$ до $(\lambda_j)_i + d\lambda$ ($d\lambda$ — одна и та же для любого из компонентов, в соответствии с указанной выше закономерностью для квазиоднородных поверхностей), выразим как разность скоростей любой из стадий I — IV, в прямом и обратном направлениях. Величина $d\omega$ будет также пропорциональна ширине выбранного интервала изменения адсорбционной способности поверхности ds, являющегося, в свою очередь, функцией λ, т. е. $ds = \varphi'(\lambda)d\lambda$. Поэтому

$$d\omega = (v_1 - v_1')_i\,ds = (v_2 - v_2')_i\,ds = (v_3 - v_3')_i\,ds = (v_4 - v_4')_i\,ds. \quad (5)$$

Будем полагать, для простоты, что реакция идет в таком температурном интервале и таком удалении от равновесия, что $v_2' \ll v_2$, т. е.

$$d\omega = (v_1 - v_1')_i\,ds = (v_2)_i\,ds = (v_3 - v_3')_i\,ds = (v_4 - v_4')_i\,ds. \quad (6)$$

Обозначая доли данной группы мест, занятые спиртом, альдегидом или кетоном (в дальнейшем, мы будем именовать альдегидом тот или иной органический продукт дегидрогенизации спирта), водородом и посторонним веществом, парциальные давления которых равны p_1, p_2, p_3, p_4,

ответственно через $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$, имеем

$$\left.\begin{array}{ll} (v_1)_i = (k_1)_i\, p_1 (1-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4); & (v_4)_i = (k_4)_i\, \sigma_3; \\ (v'_1)_i = (k'_1)_i\, \sigma_1; & (v'_4)_i = (k'_4)_i\, p_3 (1-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4); \\ (v_2)_i = (k_2)_i\, \sigma_1; & (v_5) = (k_5)_i\, p_4 (1-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4); \\ (v_3)_i = (k_3)_i\, \sigma_2; & \\ (v'_3)_i = (k'_3)_i\, p_2 (1-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4); & (v'_5)_i = (k'_5)_i\, \sigma_4; \end{array}\right\} \quad (7)$$

це индексы i показывают, что рассматриваемые величины относятся к ой группе мест поверхности. Решая систему уравнений (6) при помощи равнений (7), после преобразований получаем

$$\omega = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k'_1}\right) p_1\, ds}{\left(1+\frac{k_2}{k'_1}\right) + \left(1+\frac{k_2}{k_3}+\frac{k_2}{k_4}\right)\frac{k_1}{k'_1}\, p_1 + \left(1+\frac{k_2}{k'_1}\right)\frac{k'_3}{k_3}\, p_2 + \left(1+\frac{k_2}{k'_1}\right)\frac{k'_4}{k_4}\, p_3 + \left(1+\frac{k_2}{k'_1}\right)\frac{k_5}{k'_5}\, p_4} \quad (8)$$

здесь, для простоты написания, индексы i опущены).

Для перехода от уравнения (8) к уравнению кинетики на всей квази-днородной поверхности рассмотрим два предельных случая.

Случай 1. Пусть константа скорости дегидрогенизации спирта на оверхности k_2 (стадия II) значительно меньше как константы скорости десорбции неизмененного спирта k'_1 (стадия I в обратном направлении), ак и констант скорости десорбции альдегида k_3 (стадия III) и водорода k_4 (стадия IV):

$$k_2 \ll k'_1;\ k_2 \ll k_3;\ k_2 \ll k_4.$$

При этом можно пренебречь членами, стоящими в скобках в знамена-теле, по сравнению с единицей, и уравнение (8) переходит в следующее

$$d\omega = \frac{k_2 \frac{k_1}{k'_1}\, p_1\, ds}{1+\frac{k_1}{k'_1}\, p_1 + \frac{k'_3}{k_3}\, p_2 + \frac{k'_4}{k_4}\, p_3 + \frac{k_5}{k'_5}\, p_4}. \quad (9)$$

Так как отношение констант скорости адсорбционных стадий в прямом и обратном направлениях представляет собою соответствующий адсорбционный коэффициент, т. е.

$$\left.\begin{array}{ll} \frac{k_1}{k'_1} = a_1; & \frac{k'_4}{k_4} = a_3; \\ \frac{k'_3}{k_3} = a_2; & \frac{k_5}{k'_5} = a_4, \end{array}\right\} \quad (10)$$

то вместо уравнения (9) имеем

$$d\omega = (k_2)_i \frac{(a_1)_i\, p_1}{1+(a_1)_i\, p_1 + (a_2)_i\, p_2 + (a_3)_i\, p_3 + (a_4)_i\, p_4}\, ds. \quad (11)$$

Это выражение, справедливо и для процесса на всей однородной поверхности (а не для данной группы мест), после интегрирования приобретая вид:

$$\omega = k_2 \frac{a_1 p_1}{1 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + a_3 p_3 + a_4 p_4}\, s, \quad (12)$$

поскольку $a_1, a_2, a_3, a_4, k_2, \lambda$ не зависят тогда от s.

Полагая, что $1 \ll (a_1)_i\, p_1 + (a_2)_i\, p_2 + (a_3)_i\, p_3 + (a_4)_i\, p_4$, имеем из уравнения (11)

$$d\omega = (k_2)_i \frac{p_1}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} p_2 + \frac{a_3}{a_1} p_3 + \frac{a_4}{a_1} p_4} ds, \tag{13}$$

где члены, стоящие в знаменателе, содержат отношение адсорбционных коэффициентов и потому не зависят от s, в соответствие с основной закономерностью процессов на квазиоднородных поверхностях. Интегрируя уравнение (13), получаем выражение для скорости реакции на всей квазиоднородной поверхности:

$$\omega = k' \frac{p_1}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} p_2 + \frac{a_3}{a_1} p_3 + \frac{a_4}{a_1} p_4}, \tag{14}$$

где

$$k' = (k_2)_0 \int \varphi(s)\, ds, \tag{14'}$$

причем $(k_2)_0$ — константа скорости на наиболее активных местах поверхности, т. е. часть $(k_2)_i$, не зависящая от s; функция $\varphi(s)$ включает в себя часть $(k_2)_i$, зависящую от s; аналогично этому, далее будут рассматриваться и другие константы.

Таким образом в данном случае получаем кинетические уравнения, совпадающие с уравнением (2).

Случай 2. Пусть, в противоположность рассмотренному выше, константа скорости дегидрогенизации спирта на поверхности k_2 (стадия II) значительно больше как константы скорости десорбции неизмененного спирта (стадия I в обратном направлении), так и констант скорости десорбции альдегида k_3 (стадия III) и водорода k_4 (стадия (IV):

$$k_2 \gg k_1'; \quad k_2 \gg k_3; \quad k_2 \gg k_4.$$

Пренебрегая единицей по сравнению с остальными членами в каждом из выражений, стоящих в скобках в знаменателе уравнения (8), получаем

$$d\omega = (k_1)_i \frac{p_1}{1 + \left[\frac{k_1'}{k_3} + \frac{k_1'}{k_4}\right]\left(\frac{k_1}{k_1'}\right)_i p_1 + \left(\frac{k_3'}{k_3}\right)_i p_2 + \left(\frac{k_4'}{k_4}\right)_i p_3 + \left(\frac{k_5}{k_5'}\right)_i p_4} ds. \tag{15}$$

Это же уравнение в виде:

$$\omega = k_1 \frac{p_1}{1 + \left[\frac{k_1'}{k_3} + \frac{k_1'}{k_4}\right] \frac{k_1}{k_1'} p_1 + \frac{k_3'}{k_3} p_2 + \frac{k_4'}{k_4} p_3 + \frac{k_5}{k_5'} p_4} s, \tag{15'}$$

справедливо для скорости процесса на всей однородной поверхности катализатора, так как постоянные уравнения тогда не зависят от s.

Для перехода к скорости реакции на всей квазиоднородной поверхности катализатора воспользуемся бренстедовским соотношением между константой скорости и константой равновесия однотипных реакций в растворах, впервые примененным М. И. Темкиным [13] к гетерогенным каталитическим процессам, в виде линейного соотношения между энергией активации и теплотой адсорбции на различных местах неоднородной поверхности катализатора. Похожее соотношение в виде пропорциональной зависимости между каталитическим и адсорбционным перенапряжением, как показано одним из авторов [12], оказывается справедливым для процессов на квазиоднородных поверхностях. Примем, что в нашем случае указанное соотношение будет выражать зависимость между тепловым

фектом q и энергией активации E соответствующих стадий на данной уппе мест квазиоднородной поверхности:

$$\begin{aligned} E_1 &= -\alpha q_1 + C_1; & E_1' &= \beta q_1 + C_1; \\ E_2 &= -\alpha' q_2 + C_2; & E_2' &= \beta' q_2 + C_2; \\ E_3 &= \beta'' q_3 + C_3; & E_3' &= -\alpha'' q_3 + C_3; \\ E_4 &= \beta''' q_4 + C_4; & E_4' &= -\alpha''' q_4 + C_4. \end{aligned} \tag{16}$$

есь $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''', \beta, \beta', \beta'', \beta'''$ — положительные постоянные, причем $+\beta = \alpha' + \beta' = \alpha'' + \beta'' = \alpha''' + \beta''' = 1$, так как $E_1' - E_1 = q_1$; $E_2' - E_2 = q_2$ т. д. Для простоты примем, что в разных стадиях постоянные α одиковы, т. е. $\alpha = \alpha' = \alpha'' = \alpha'''$. Очевидно, что $q_1 = \lambda_1$; $q_3 = -\lambda_2$; $q_4 = -\lambda_3$, е $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — теплоты адсорбции, соответственно, спирта, альдегида и дорода, зависящие от места поверхности; $q_2 = Q + \lambda_2 + \lambda_3 - \lambda_1$, потому э в тепловой эффект процесса дегидрогенизации Q должна быть внесена правка на то, что вещества, участвующие в реакции, адсорбированы поверхности. От зависимости, выражаемой уравнениями (16), переходим зависимости между константами скорости и адсорбционными коэффиентами, поскольку вообще $k = k_0 e^{-E/RT}$ и $K = K_0 e^{q/RT}$ (k_0 и K_0 — предспоненциальные члены):

$$\left.\begin{aligned} (k_1)_i &= G_1 (a_1)_i^{\alpha}; & (k_1')_i &= G_1 (a_1)_i^{-\beta}; \\ (k_2)_i &= G_2' K^{\alpha} \left(\frac{a_2 a_3}{a_1}\right)_i^{\alpha} = G_2 \left(\frac{a_2 a_3}{a_1}\right)_i^{\alpha} & & \\ (k_3)_i &= G_3 (a_2)_i^{-\beta}; & (k_3')_i &= G_3 (a_2)_i^{\alpha}; \\ (k_4)_i &= G_4 (a_3)_i^{-\beta}; & (k_4')_i &= G_4 (a_3)_i^{\alpha}; \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

е G_1, G_2, G_3, G_4 — постоянные, не зависящие от места поверхности, — константа равновесия процесса, a_1, a_2, a_3, как и раньше, — адсорбциные коэффициенты. Из уравнений (15) и (17) имеем

$$d\omega = \frac{G_1 (a_1)_i^{\alpha} p_1}{1 + \left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right](a_1)_i p_1 + (a_2)_i p_2 + (a_3)_i p_3 + (a_4)_i p_4} ds \tag{18}$$

ги

$$d\omega = \frac{G_1 (a_1)_i^{-\beta} p_1}{\left(\frac{1}{a_1}\right)_i + \left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right] p_1 + \frac{a_2}{a_1} p_2 + \frac{a_3}{a_1} p_3 + \frac{a_4}{a_1} p_4} ds. \tag{19}$$

Согласно оценке Шваба [2] предэкспоненциальная часть a_j по порядку личины равна $\sim 10^{-7}$ *мм*$^{-1}$ рт. ст., откуда для $T = 500°$, принимая $= 15\,000 - 25\,000$ *кал*, имеем порядок величины $a_1 \sim 1 - 1000$ *мм*$^{-1}$ рт. ст. ли порядок величины $1/a_1 \sim 0{,}001 - 1$ *мм*$^{-1}$ рт.ст. Пренебрегая величиной $_1)_i^{-1}$ в знаменателе, по сравнению с другими членами, получаем уравнение

$$d\omega = \frac{G_1 (a_1)_i^{-\beta} p_1\, ds}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} l p_2 + \frac{a_3}{a_1} l p_3 + \frac{a_4}{a_1} l p_4}, \ldots \tag{20}$$

е

$$l = \frac{1}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} \ldots \tag{20'}$$

в котором опять члены в знаменателе содержат лишь отношения адсорбционных коэффициентов, не зависящие от места поверхности [то же самое получаем, пренебрегая в знаменателе уравнения (18) единицей].

Интегрируя уравнение (20), приходим к уравнению:

$$\omega = \frac{k'' p_1}{p_1 + \frac{a_2}{a_1} l p_2 + \frac{a_3}{a_1} l p_3 + \frac{a_4}{a_1} l p_4} \cdots \tag{21}$$

$$k'' = G_1 (a_1)_0^{-\beta} \int \varphi (s)\, ds, \tag{22}$$

причем $(a_1)_0$ — адсорбционный коэффициент на наиболее активных местах поверхности, функция $\varphi(s)$ включает в себя часть $(a_1)_i$, зависящую от s. Аналогично в уравнении (14a)

$$k' = G_2' K^\alpha \left(\frac{a_2\, a_3}{a_1}\right)_0^\alpha \int \varphi (s)\, ds, \tag{23}$$

где в $\varphi(s)$ включены части всех постоянных, зависящие от s.

Как видно, уравнение (21), по форме зависимости от парциальных давлений компонентов не отличается от уравнения (2), однако отличается от него по смыслу постоянных в знаменателе, которые представляют собою не относительные адсорбционные коэффициенты (т. е. отношение адсорбционного коэффицента данного вещества к адсорбционному коэффициенту исходного вещества), как это следует из (2), а более сложные выражения, включающие постоянные бренстедовского соотношения. Таким образом обычная трактовка постоянных в уравнениях кинетики дегидрогенизации спиртов в данном случае оказывается неточной.

Рассмотрим дегидрогенизацию спиртов на меди, когда по литературным данным [4—8] постоянные в знаменателе кинетического уравнения при p_1 и p_3 оказываются равными друг другу, а постоянная при p_3 равна нулю. Это до сих пор трактовалось, как равенство адсорбционных коэффициентов спирта и альдегида. Если рассматривать такой экспериментальный результат с точки зрения уравнения (21), то он означает, что

$$\frac{a_2/a_1}{\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta} + \frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}} = 1. \tag{24}$$

Если, кроме того, $a_3 = 0$ (т. е. адсорбция водорода в условиях опыта незначительна), то отсюда следует, что

$$\frac{a_2}{a_1} = \left(\frac{G_1}{G_3}\right)^{1/\alpha} \tag{25}$$

При $G_1 \approx G_3$ это дает, что $a_2 \approx a_1$, т. е. адсорбционные коэффициенты спирта и альдегида равны между собою.

Выражение для кажущейся энергии активации E может быть получено из уравнений (22), (23) и (17). Для разобранного выше случая 1 из уравнения (23) получаем

$$E = (E_2)_0 \tag{26}$$

(так как, согласно уравнению (17), следует, что $G_2 = (k_2)_0 \left(\frac{a_2 a_3}{a_1}\right)_0^{-\alpha}$, а подынтегральное выражение в уравнении (23) от температуры не зависит), т. е. наблюдаемая энергия активации равна энергии активации химиче-

й реакции дегидрогенизации спирта на поверхности, а именно на иболее активных участках последней.

Для случая 2 из уравнений (21) и (22) получается, что

$$E = RT^2 \frac{d \ln k''}{dT} = RT^2 \frac{d \ln G_1}{dT} - \beta RT^2 \frac{d \ln (a_1)_0}{dT},$$

ак как из уравнения (17) следует, что $G_1 = (k_1)_0 (a_1)_0^{-\alpha}$, то

$$E = (E_1)_0 + (\lambda_1)_0, \tag{27}$$

е. что наблюдаемая энергия активации равна энергии активации орбции спирта с наиболее активных участков поверхности (так как $- E_1 = \lambda_1$).

Процесс дегидрогенизации спиртов может быть рассмотрен, кроме того, основе более краткой схемы:

$$\begin{aligned} &\text{I. } C_nH_{2n+1}OH + [K] \underset{v'_I}{\overset{v_I}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O[K] + H_2; \\ &\text{II. } C_nH_{2n}O[K] \underset{v'_3}{\overset{v_3}{\rightleftarrows}} C_nH_{2n}O + [K], \end{aligned} \tag{28}$$

остальные стадии схемы 3 объединены в суммарную стадию I, скорость торой в прямом направлении—v_I в обратном — v'_I, а соответствующие нстанты скорости k_I и k'_I. Проводя рассмотрение, аналогичное преды- щему, для i-ой группы мест квазиоднородной поверхности получаем, с етом обратной реакции

$$d\omega = \frac{(k_I k_3)_i\, p_1 - (k'_I k'_3)_i\, p_2 p_3}{(k_3)_i + (k_I)_i p_1 + (k'_3)_i p_2 + (k'_I)_i p_3} ds. \tag{29}$$

з уравнения (29) следует, что при $d\omega = 0$

$$\left(\frac{k_I k_3}{k'_I k'_3}\right)_i = \frac{p_2 p_3}{p_1} = K = \text{const}, \tag{30}$$

е. данное отношение констант скоростей стадий не зависит от места верхности (в соответствии с требованием термодинамики), а зависит шь от температуры.

Если в системе присутствует постороннее вещество X, то, добавляя схеме (28) стадию

$$\text{III. } X + [K] \underset{v'_5}{\overset{v_5}{\rightleftarrows}} X[K],$$

торую полагаем равновесной, пренебрегая в знаменателе членом $\frac{k'_I}{k'_5} p_3 p_4$, по сравнению с другими, приходим к выражению, аналогичому (29), но содержащему также в знаменателе член $\frac{k_3 k_5}{k'_5} p_4$.

На основании бренстедовского соотношения имеем [ср. выше урав- ение (17)]:

$$\begin{aligned} (k_I)_i &= G_I K^{\alpha} (a_2)_i^{\alpha}; \quad (k'_I)_i = G_I K^{-\beta} (a_2)_i^{-\beta}; \\ (k_3)_i &= G_3 (a_2)_i^{-\beta}; \quad (k'_3)_i = G_3 (a_2)_i^{\alpha}, \end{aligned} \tag{31}$$

поскольку тепловые эффекты стадий $q_{\mathrm{I}} = Q + \lambda_2$ (Q — по-прежнему тепловой эффект реакции, λ_2 — теплота адсорбции альдегида), $q_2 = -\lambda_2$. Подставляя эти выражения в (29), получаем

$$d\omega = \frac{G_{\mathrm{I}} K^{\alpha} (a_2)_i^{\alpha} p_1 - G_{\mathrm{I}} K^{-\beta} (a_2)_i^{\alpha} p_2 p_3}{1 + \frac{G_{\mathrm{I}}}{G_3} K^{\alpha} (a_2)_i p_1 + (a_2)_i p_2 + \frac{G_{\mathrm{I}}}{G_3} K^{-\beta} p_3 + (a_4)_i p_4} ds. \quad (32)$$

Пренебрегая, как и раньше, единицей в знаменателе, по сравнению с остальными членами, после преобразования, получаем

$$d\omega = \frac{G_3 (a_2)_i^{-\beta} p_1 - G_3 (a_2)_i^{-\beta} K^{-1} p_2 p_3}{p_1 + \frac{G_3}{G_{\mathrm{I}}} K^{-\alpha} p_2 + K^{-1} (a_2)_i^{-1} p_3 + \frac{G_3}{G_{\mathrm{I}}} K^{-\alpha} \left(\frac{a_4}{a_2}\right) p_4} ds. \quad (33)$$

Так как значение K велико (равновесие сдвинуто вправо), а значение $(a_2)_i^{-1} p_3$ невелико, то членом $K^{-1} (a_2)_i^{-1} p_3$ в знаменателе можно пренебречь по сравнению с остальными, которые, как видно, не зависят от места квазиоднородной поверхности. Поэтому, интегрируя уравнение (33), получаем

$$\omega = \frac{[G_3 (a_2)_0^{-\beta} p_1 - G_3 (a_2)_0^{-\beta} K^{-1} p_2 p_3] \int \varphi(s)\, ds}{p_1 + \frac{G_3}{G_{\mathrm{I}}} K^{-\alpha} p_2 + \frac{G_3}{G_{\mathrm{I}}} K^{-\alpha} \frac{a_4}{a_2} p_4}. \quad (34)$$

К такому же уравнению можно прийти от уравнения (32), приняв на данной поверхности катализатора экспоненциальное распределение по теплотам адсорбции и считая, что $\alpha + 1/n$ близко к единице ($1/n$ — показатель степени, заданный законом распределения).

Уравнение (34) согласуется с ранее полученными уравнениями, если в них предполагать, что адсорбция водорода мала. Вдали от равновесия уравнение (34) переходит в следующее:

$$\omega = k''' \frac{p_1}{p_1 + \frac{G_3}{G_1} K^{-\alpha} p_2 + \frac{G_3}{G_1} K^{-\alpha} \frac{a_4}{a_2} p_4}, \quad (35)$$

где

$$k''' = G_3 (a_2)_0^{-\beta} \int \varphi(s)\, ds. \quad (35')$$

Как и в ранее рассмотренном случае, здесь постоянные в знаменателе не могут уже трактоваться как исключительно адсорбционные коэффициенты. Их следует рассматривать как отношение констант скоростей соответствующих стадий, которые вместе с тем, в силу бренстедовского соотношения, зависят от адсорбционных коэффициентов.

Ниже сопоставлены значения постоянных в уравнениях кинетики, вытекающие из разных трактовок.

В уравнении (35) отсутствие в знаменателе члена с парциальным давлением водорода может трактоваться как результат определенного соотношения констант скоростей стадий. Экспериментально наблюдаемое равенство друг другу постоянных при p_1 и p_2 при дегидрогенизации спиртов на меди приводит в случае схемы (28) к зависимости:

$$\left(\frac{G_3}{G_{\mathrm{I}}}\right)^{1/\alpha} = K, \quad (36)$$

т. е. указывает на связь постоянных бренстедовского соотношения с константой равновесия.

Энергия активации процесса в данном случае выражается, на основании уравнений (34), (35′) и (31), следующим образом:

$$E = (E_3)_0, \tag{37}$$

. е. она равна энергии активации десорбции альдегида с наиболее активных мест поверхности катализатора.

В цитированных выше работах [4—6], а также одним из авторов, при омощи статистико-механического расчета [14], было показано, что для азных низших гомологов спиртов в процессе их дегидрогенизации адэрбционные коэффициенты при переходе от одного гомолога к другому стаются одинаковыми. Кроме того, те же экспериментальные данные 4—6,20], а также расчет при помощи теории абсолютных скоростей реакции [14], казывают на приблизительно одинаковые величины скоростей реакии в случае однотипных гомологов и на близость имеющихся значений нергии активации. С точки зрения изложенных здесь представлений,

Постоянные в уравнениях кинетики дегидрогенизации спиртов

Предшествующие представления	Стадийная схема (3)		Стадийная схема (28)
	Случай 1 [ур-ние (14)]	Случай 2 [ур-ние (21)]	
$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_2}{a_1}$	$\frac{a_2}{a_1}\left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta}+\frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right]^{-1}$	$\frac{G_3}{G_I}K^{-\alpha}$
$\frac{a_3}{a_1}$	$\frac{a_3}{a_1}$	$\frac{a_3}{a_1}\left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta}+\frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right]^{-1}$.	—
$\frac{a_4}{a_1}$	$\frac{a_4}{a_1}$	$\frac{a_4}{a_1}\left[\frac{G_1}{G_3}\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{-\beta}+\frac{G_1}{G_4}\left(\frac{a_1}{a_3}\right)^{-\beta}\right]^{-1}$	$\frac{G_3}{G_I}K^{-\alpha}\frac{a_4}{a_2}$
	$G_2K^{\alpha}\left(\frac{a_2a_3}{a_1}\right)_0^{\alpha}\int\varphi(s)ds$	$G_1(a_1)_0^{-\beta}\int\varphi(s)\,ds$	$G_3(a_2)_0^{-\beta}\int\varphi(s)ds$

казанные факты позволяют предположить, что при дегидрогенизации пиртов, однотипных представителей одного и того же гомологического ряда, а данной поверхности катализатора выполняется бренстедовское соотношеие с близкими для разных гомологов одинаковой структуры значениями погоянных G, α, β (если адсорбционные способности гомологов близки друг ругу) или, другими словами, что бренстедовское соотношение остается праведливым при переходе от одного гомолога к другому, с близкими начениями постоянных. Можно также думать, что это соотношение имеет ущественное значение и для других реакций органического катализа.

Наблюдаемое в некотором температурном интервале действие небольших количеств воды при дегидрогенизации спиртов на меди [4], препятствующее быстрому падению активности катализатора, может быть истолковано, с одной стороны, как результат сдвига влево равновесия быстрой тадии:

$$mC_n\ _{2n}O\,[K] = C_{nm}H_{2(mn-r)}O_{m-u}\,[K] + uH_2O + (r-u)\,H_2$$

другой же стороны, можно предположить, что параллельно основному процессу реакция в незначительной степени идет по схеме

$$\begin{aligned} &\text{I. } H_2O + [K] \rightleftarrows [K]\,O + H_2; \\ &\text{II. } C_nH_{2n+1}OH + [K]\,O \rightleftarrows C_nH_{2n}O\,[K] + H_2O. \end{aligned} \tag{38}$$

С этой точки зрения, отравляющее или активирующее действие воды ависит от прочности связи [K]O: если связь [K]O прочна, то стадия I хемы (38) будет идти быстро, а стадия II — медленно, что будет вести

к отравлению поверхности. Подобное отравляющее действие воды через образование поверхностного окисла катализатора рассмотрено в работе одного из авторов [15]. Промежуточное окисление поверхности катализатора водой наблюдалось, например, при синтезе углеводородов [16]. В определенном температурном интервале энергия связи [К]О будет оптимальной, стадия II будет идти достаточно быстро, что эквивалентно активирующему действию воды.

Образование малых количеств уксусной кислоты, наблюдаемое при дегидрогенизации водного этилового спирта на меди [5, 17], может быть объяснено частичным протеканием стадии I схемы (38) с дальнейшей быстрой стадией

$$CH_3CHO + [K]\,O = CH_3COOH + [K].$$

Такая схема представляется нам более правдоподобной, чем предложенные ранее [5].

Изложенные здесь представления могут быть перенесены и на процессы дегидрогенизации углеводородов и дегидратации спиртов. С. Я. Пшежецким с сотрудниками недавно рассмотрена дегидрогенизация бутана и бутилена на однородной поверхности катализатора при помощи представления о стадийном протекании процесса [18].

Из нашего рассмотрения видно, что для всестороннего изучения механизма гетерогенных каталитических реакций недостаточно только кинетических данных. Не исключено, что для разных веществ в разных условиях могут реализоваться различные механизмы, указанные выше. Экспериментальные данные, позволяющие выбрать ту или другую схему, к сожалению, отсутствуют, однако случаю 1 отвечает, например, известный экспериментальный факт (для родственного процесса дегидрогенизации углеводородов), что при отравлении осмиевого катализатора скорость дегидрогенизации молекул декалина [8, 19] составляет всего 0,04 от скорости их испарения с поверхности, т. е. $k_1' \gg k_2$, как того и требует указанная схема. Очевидно, что для полного доказательства механизма реакции необходимо проведение дальнейших экспериментальных исследований, например, при помощи меченых атомов.

ВЫВОДЫ

Рассмотрена кинетика дегидрогенизации спиртов на квазиоднородной поверхности катализатора на основе предположения о стадийном протекании процесса.

Получены уравнения кинетики, согласующиеся с экспериментальными данными, отличающиеся от предшествующих уравнений трактовкой постоянных.

Высказано предположение, что бренстедовское соотношение между энергией активации и тепловым эффектом соответствующих стадий процесса сохраняется для реакций однотипных гомологов на данной поверхности катализатора с приблизительно тем же значением постоянных этого соотношения.

Предложено объяснение активирующего действия воды при дегидрогенизации спиртов на меди, а также образования при этом малых количеств уксусной кислоты.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Москва

Поступила
7.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Н. Гиншельвуд, Кинетика газовых реакций, ГТТИ, М. — Л., 1933; Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетики, ГХТИ, Л., 1934.
2. Г. М. Шваб, О механизме контактного катализа, Сборник «Катализ. Вопросы теории и методы исследований», ИИЛ, М., 1955, стр. 25.

3. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 2221, 1916.
4. А. Х. Борк и А. А. Баландин, Zs. phys. Chem., B33, 55, 73, 435, 443, 1936.
5. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, Журн. физ. химии, 9, 330, 1937.
6. А. Х. Борк, Журн. физ. химии, 11, 109, 1936; 13, 421, 1939; 14, 1288, 1940.
7. А. Х. Борк, Acta Phys.-chim URSS, 11, 409, 1939.
8. А. А. Баландин, Журн. физ. химии, 14, 1160, 1940.
9. А. А. Агрономов, Вестн. МГУ, № 2, 109, 1951.
10. А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский, ДАН, 98, 783, 1954.
11. Н. З. Котелков, Журн. прикл. химии, 27, 63, 1954.
12. А. А. Баландин, ДАН, 93, 55, 273, 475, 1953.
13. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
14. А. А. Баландин, ДАН, 63, 535, 1948.
15. С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 28, 389, 1954.
16. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган, Ю. Б. Крюков, Р. М. Федорович, М. И. Хотимская, Тр. Института нефти АН СССР, 4, 151, 1954.
17. W. G. Palmer, Proc. Roy. Soc., A99, 442, 1921.
18. С. Я. Пшежецкий, С. Д. Любарский, Н. А. Щеглова, С. К. Мериляйнен, Журн. физ. химии, 28, 1458, 1954.
19. А. А. Баландин, Zs. phys. Chem., B9, 49, 1930.
20. J. Brihta, P. Luetic, Croat. chem. acta, 28, 93, 1956.

ON THE KINETICS OF THE DEHYDROGENATION OF ALCOHOLS

A. A. Balandin and *S. L. Kiperman (Moscow)*

Summary

A kinetic treatment has been made of the dehydrogenation of alcohols on a quasi-homogeneous catalytic surface, based on the assumption that the process occurs in stages.

The kinetic equations derived are in agreement with experiment and differ from previous equations in the interpretation of the constants.

It has been suggested that the Brónsted relation between the activation energy and heat effect of the respective stages of the reaction holds for the reactions of the same homologous series on the given catalyst surface with approximately the same values for the constants.

An explanation has been advanced of the activating action of water in the dehydrogenation of alcohols on copper, as well as of the formation during the reaction of small amounts of acetic acid.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ, НАХОДЯЩИХСЯ В ОДНОРОДНОМ ВНЕШНЕМ ПОЛЕ И СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕМЕННОЕ ЧИСЛО ЧАСТИЦ

В. П. Скрипов

В любой реальной системе тепловое движение приводит к флуктуациям термодинамических параметров. Средние значения этих флуктуаций можно связать с величинами, измеряемыми на опыте, если известна функция распределения для системы. Установление указанной связи позволяет оценивать величину средних флуктуаций, а также раскрывает статистический смысл термодинамических величин. Наиболее общим случаем является такой, когда система может обмениваться с окружающей средой не только энергией, но и частицами разных сортов. При постоянстве объема системы этому случаю соответствует большое каноническое распределение Гиббса [1]:

$$w(N_1, \ldots, N_h, p_1, \ldots, p_s, q_1, \ldots, q_s)\, d\Gamma = \frac{1}{\prod\limits_{i=1}^{h} N_i!} e^{(\Omega+\Sigma\mu_i N_i - E)/\theta}. \qquad (1)$$

Здесь w — плотность вероятности; $N_1, \ldots, N_h$ — числа частиц различных сортов в системе; $\mu_1, \ldots, \mu_h$ — химические потенциалы; $p_1, \ldots, p_s$ — обобщенные импульсы, а $q_1, \ldots, q_s$ — обобщенные координаты частиц; $d\Gamma = dp_1 \ldots dp_s dp_1 \ldots dq_s$; $\theta = kT$ — модуль распределения. Энергия системы E — функция микроскопических переменных p, q и, кроме того, термодинамических параметров x_i (например, $x_i = V$). Частные производные $\partial E/\partial x_i$ дают со знаком минус мгновенные значения соответствующих сил ($\partial E/\partial V = -p$). Среднее значение энергии E эквивалентно термодинамическому потенциалу U — внутренней энергии системы, Ω — термодинамический потенциал в переменных θ, μ, x; $d\Omega = -SdT - \sum\limits_k X_k\, dx_k - \sum\limits_i N_i d\mu_i$.

Этот потенциал имеет вид: $\Omega = -\sum\limits_k X_k x_k$, в частности, $\Omega = -pV$.

Если рассмотреть случай, когда система находится не при постоянном объеме, а при постоянном давлении или в других постоянных полях X_k, то распределение Гиббса (1) должно быть изменено аналогично тому, как это делается для малого канонического распределения [2]. В качестве примера можно указать на смесь химически реагирующих веществ при постоянном давлении или на какую-либо из сосуществующих фаз, взятую как целое. В первом примере число частиц флуктуирует вследствие случайных нарушений химического равновесия, а во втором примере — за счет обмена частицами с другой фазой, т. е. за счет «мгновенных» нарушений фазового равновесия.

Обсудим вопрос о функции распределения для систем, находящихся в однородных внешних полях. Пусть h — число компонентов, $N_1, N_2, \ldots, N_h$ — числа частиц соответствующих видов в системе. На систему действуют однородные поля, характеризующиеся термодинамическими силами $X_1, X_2, \ldots, X_k$. Система помещена в термостат, который одновременно может быть и резервуаром частиц. Термодинамические координаты $x_1, x_2, \ldots, x_k$ подвержены флуктуациям. В этом случае энергия системы E^*

зависит, кроме микроскопических переменных еще и от внешних сил, как от параметров:

$$E^* = E + \sum_k X_k x_k. \qquad (2)$$

Поскольку $\partial E/\partial x_k = -X_k$, то, составляя дифференциал (2), получим

$$\frac{\partial E^*}{\partial X_k} = x_k. \qquad (3)$$

Интересущее нас распределение можно записать в следующем виде:

$$w d\Gamma^* = C \frac{1}{\prod\limits_i N_i!} e^{(\Sigma \mu_i N_i - E^*)/\theta} d\Gamma^*. \qquad (4)$$

Здесь C — постоянная относительно p, q, N. Она определяется из нормировочного соотношения

$$C \sum_{(N_1, \ldots, N_h)} \frac{1}{\prod\limits_i N_i!} \int e^{(\Sigma \mu_i N_i - E^*)/\theta} d\Gamma^* = 1, \qquad (5)$$

$$d\Gamma^* = dp_1 \ldots dp_s \, dq_1 \ldots dq_s \, dx_1 \ldots dx_k.$$

Число переменных интегрирования в (5) возрастает по сравнению с (1) на число макроскопических координат $x_1, \ldots, x_k$. Это соответствует дополнительным степеням свободы тела, которые обусловлены тем, что $x_1, \ldots, x_k$ не фиксированы. Для случая $x = V$ такой вопрос рассмотрен Я. И. Френкелем [3] в связи с малым каноническим распределением. Вводя вместо C другой параметр W, связанный с C соотношением $C = e^{-w/\theta}$, запишем (5) в виде:

$$\sum_{(N_1, \ldots, N_h)} \frac{1}{\prod\limits_i N_i!} \int e^{(W + \Sigma \mu_i N_i - E^*)/\theta} d\Gamma^* = 1. \qquad (6)$$

Суммирование в (6) проводится по всем целым положительным значениям $N_1, \ldots, N_h$, начиная с нуля, а интегрирование охватывает все возможные состояния системы при заданных числах частиц всех сортов. Микросостояния, отличающиеся только перестановкой тождественных частиц, рассматриваются как одно микросостояние. Это обеспечивается множителем $1/\prod\limits_i N_i!$ Перенося $e^{W/\theta}$ в правую часть

$$e^{-W/\theta} = \sum_{(N_1, \ldots, N_h)} \frac{1}{\prod\limits_i N_i!} \int e^{(\Sigma \mu_i N_i - E^*)/\theta} d\Gamma^*, \qquad (7)$$

замечаем, что W должна быть функцией от θ, μ, X, которые остаются постоянными при интегрировании и суммировании.

Для целей статистической термодинамики важно получить в явном виде выражение полного дифференциала величины $W = W(\theta, \mu, X)$ и показать возможность перехода от (7) к основному термодинамическому соотношению

$$dU = T\,dS - \sum_k X_k\,dx_k + \sum_i \mu_i\,dN_i. \qquad (8)$$

Составим полный дифференциал от (7), умножим обе части полученного равенства на $e^{W/\theta}$ и примем во внимание, что $E^* = E + \sum\limits_k X_k x_k$, $\partial E^*/\partial X_k = x_k$,

тогда получим по определению средних значений

$$dW = \frac{W + \sum_i \mu_i \overline{N}_i - \overline{E} - \sum_k X_k \overline{x}_k}{\theta} d\theta - \sum_i \overline{N}_i d\mu_j + \sum_k \overline{x}_k dX_k. \quad (9)$$

Величину, стоящую в показателе экспоненты (6), можно назвать, следуя Гиббсу, показателем вероятности фазы. Введем для нее специальное обозначение

$$\frac{W + \Sigma \mu_i N_i - E - \Sigma X_k x_k}{\theta} = -\sigma. \quad (10)$$

Тогда (9) примет вид:

$$dW = -\overline{\sigma}\, d\theta - \sum_i \overline{N}_i d\mu_i + \sum_k \overline{x}_k dX_k. \quad (11)$$

Покажем, что $\overline{\sigma}$ имеет смысл энтропии системы. Составим полный дифференциал усредненного выражения (10) и исключим из него dW при помощи (11), получим

$$d\overline{E} = \theta\, d\overline{\sigma} - \sum_k X_k d\overline{x}_k + \sum_i \mu_i d\overline{N}_i. \quad (12)$$

Это вполне аналогично основному термодинамическому соотношению (8). Учитывая, что $\theta = kT$, можно положить $k\overline{\sigma} = S$ и переписать (11)

$$dW = -S\, dT - \sum_i \overline{N}_i d\mu_i + \sum_k \overline{x}_k dX_k. \quad (13)$$

Таким образом W — новая термодинамическая функция. Ее частные производные по T, μ, X имеют простой физический смысл:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\mu, X} = -S, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial \mu_i}\right)_{T, X} = -\overline{N}_i, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial X_k}\right)_{T, \mu} = \overline{x}_k. \quad (14)$$

Если воспользуемся равенством перекрестных производных в (13), то будем иметь следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu_i}\right)_{T, X} = \left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial T}\right)_{\mu, X}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial X_k}\right)_{T, \mu} =$$

$$= -\left(\frac{\partial \overline{x}_k}{\partial T}\right)_{X, \mu}, \quad \left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial X_i}\right)_{T, \mu} = -\left(\frac{\partial \overline{x}_i}{\partial \mu_i}\right)_{T, X},$$

$$\left(\frac{\partial \overline{x}_k}{\partial X_l}\right)_{T, \mu} = \left(\frac{\partial \overline{x}_l}{\partial X_k}\right)_{T, \mu}, \quad \left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial \mu_j}\right)_{T, X} = \left(\frac{\partial \overline{N}_j}{\partial \mu_i}\right)_{T, X}. \quad (15)$$

Термодинамическую функцию W можно назвать постоянным потенциалом, так как ее численное значение при обычном определении равно постоянной величине. Действительно, усредняя (10), подставляя $\overline{\theta\sigma} = TS$, $\overline{E} = U$ и опуская значки усреднения, получим

$$W = -TS - \sum_i \mu_i N_i + U + \sum_k X_k x_k.$$

Но $\sum_i \mu_i N_i$ равна полному термодинамическому потенциалу Z, $Z = U - TS + \sum_k X_k x_k$. Отсюда сразу же приходим к равенству $W = 0$ или, учитывая, что W из (7) определена с точностью до постоянной, имеем

$$W(T, \mu, X) = \text{const}^*. \quad (16)$$

* С учетом (16) уравнение (13) аналогично известному в термодинамике уравнению Гиббса—Дюгема. На самом же деле результат (16) указывает на незаконность полного отождествления Z и $\sum_i \mu_i N_i$.

Применим введенное распределение для вычисления флуктуаций термодинамических величин. Мы рассмотрим многокомпонентную систему, на которую действует только одна внешняя сила — давление p. Но результаты этого раздела без труда обобщаются и на случай действия электрического или магнитного поля.

Флуктуации числа частиц. Дифференцируем нормировочное соотношение (6) дважды по μ_i и пользуемся определением средних значений

$$\frac{\partial^2 W}{\partial \mu_i^2} + \frac{1}{\theta}\overline{\left(\frac{\partial W}{\partial \mu_i} + N_i\right)^2} = 0.$$

Учитывая значение производных, получаем

$$\overline{(N_i - \overline{N}_i)^2} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial \mu_i}\right)_{T,\,p}. \tag{17}$$

Корреляция между числами частиц разного сорта. Дифференцируем (6) по μ_i, затем по μ_k:

$$\overline{(N_i - \overline{N}_i)(N_k - \overline{N}_k)} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial \mu_k}\right)_{T,\,p} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}_k}{\partial \mu_i}\right)_{T,\,p}. \tag{18}$$

Формулы (17) и (18) отличаются от аналогичных формул Гиббса [1] только тем, что производные в правых частях взяты у нас при постоянном давлении, а не при постоянном объеме.

Флуктуации объема. Дифференцируем (6) два раза по p и пользуемся соотношениями $(\partial W/\partial p)_{T,\,\mu} = \overline{V}$, $\partial E^*/\partial p = V$, получаем

$$\overline{(V - \overline{V})^2} = -kT\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial p}\right)_{T,\,\mu}. \tag{19}$$

Корреляция между числом частиц и объемом. Дифференцируем (6) по μ_i и по p:

$$\overline{(N_i - \overline{N}_i)(V - \overline{V})} = kT\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial p}\right)_{T,\,\mu} = -kT\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial \mu_i}\right)_{T,\,p}, \tag{20}$$

Если просуммировать (20) по всем сортам частиц, то получится

$$\overline{(N - \overline{N})(V - \overline{V})} = kT\sum_i\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial p}\right)_{T,\,\mu}. \tag{21}$$

Флуктуации энергии. Дифференцируем (6) по θ при $p = \mathrm{const}$ и принимаем во внимание зависимость μ от θ

$$\overline{E^*} = W - \theta\frac{\partial W}{\partial \theta} + \sum_i \mu_i \overline{N}_i - \theta\sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta}\overline{N}_i. \tag{22}$$

Этот результат уже содержался в (9). По определению среднего значения

$$\overline{E^*} = \sum_{(N_1,\ldots,N_h)} \frac{1}{\prod_i N_i!}\int E^* e^{(W + \Sigma \mu_i N_i - E^*)/\theta}\, d\Gamma^*. \tag{23}$$

Дифференцируя (23) по θ и пользуясь усреднением, получим

$$\theta^2\frac{\partial \overline{E^*}}{\partial \theta} = \overline{E^{*2}} - \overline{E^*\left(W - \theta\frac{\partial W}{\partial \theta} + \sum_i \mu_i N_i - \theta\sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \theta} N_i\right)}.$$

С учетом (22) последнее выражение можно преобразовать к виду

$$\overline{(E^* - \overline{E^*})^2} = kT^2\left(\frac{\partial\overline{E^*}}{\partial T}\right)_p + \sum_i\left[\mu_i - T\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p\right]\overline{(E^* - \overline{E^*})(N_i - \overline{N}_i)}. \quad (24)$$

Следовательно, флуктуации энергии существенно зависят от корреляции между энергией и числом частиц различных сортов. В частном случае $N_i = \overline{N}_i = \text{const}$ $(i = 1, 2, \ldots, h)$ получаем известную формулу для флуктуаций энергии в системе с постоянным числом частиц

$$\overline{(E^* - \overline{E^*})_2} = kT^2C_p.$$

Корреляция между энергией и числом частиц. Дифференцируем (6) по μ_i, затем по θ

$$\overline{(N_i - \overline{N}_i)\left(E^* - W + \theta\frac{\partial W}{\partial\theta} + \theta\sum_{k=1}^{h}\frac{\partial\mu_k}{\partial\theta}N_k - \sum_{k=1}^{h}\mu_k N_k\right)} = \theta^2\left(\frac{\partial\overline{N}_i}{\partial\theta}\right)_p. \quad (25)$$

Опять при помощи (22) введем в (25) $\overline{E}^*$. Тогда для корреляции между энергией и числом частиц i-го сорта получим выражение

$$\overline{(E^* - \overline{E}^*)(N_i - \overline{N}_i)} = kT^2\left(\frac{\partial\overline{N}_i}{\partial T}\right)_p + \overline{+ (N_i - \overline{N}_i)\sum_{k=1}^{h}\left[\mu_k - T\left(\frac{\partial\mu_k}{\partial T}\right)_p\right](N_k - \overline{N}_k)}. \quad (26)$$

Если бы корреляция между числами частиц разных сортов (18) равнялась нулю, то (26) значительно упростилось бы, а именно в этом случае

$$\overline{(E^* - \overline{E}^*)(N_i - \overline{N}_i)} = kT^2\left(\frac{\partial\overline{N}_i}{\partial T}\right)_p + \left[\mu_i - T\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p\right]\overline{(N_i - \overline{N}_i)^2}. \quad (27)$$

Вернемся теперь к выражению (24) для флуктуаций энергии. Подставляя значение (26), имеем

$$\overline{(E^* - \overline{E}^*)^2} = kT^2\left(\frac{\partial\overline{E}^*}{\partial T}\right)_p + kT^2\sum_{i=1}^{h}\left[\mu_i - T\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial\overline{N}_i}{\partial T}\right)_p + \overline{+\left\{\sum_{i=1}^{h}\left[\mu_i - T\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_p\right](N_i - \overline{N}_i)\right\}^2}. \quad (28)$$

Заметим, что теплоемкость тела в рассматриваемом случае имеет вид:

$$C_p = \left(\frac{\partial\overline{E}^*}{\partial T}\right)_p - \sum_i\mu_i\left(\frac{\partial\overline{N}_i}{\partial T}\right)_p. \quad (29)$$

Действительно, $\overline{E}^* = \overline{E} + p\overline{V}$ является статистическим аналогом энтальпии H, а ее полный дифференциал равен

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i\mu_i\,dN_i. \quad (30)$$

Следовательно,

$$T\,(dS)_p = (dH)_p - \sum_i\mu_i\,(dN_i)_p.$$

чит,

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \sum_i \mu_i \left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial T}\right)_p,$$

е. действительно имеет место (29).

С учетом (29) флуктуации энергии (28) в системе с переменным числом тиц примут вид:

$$\overline{(E^* - \overline{E}^*)^2} = kT^2 C_p + kT^2 \sum_i \left[2\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial T}\right)_p + \overline{\left\{\sum_i \left[\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_p\right](N_i - \overline{N}_i)\right\}^2}. \quad (31)$$

Если постоянным поддерживается не давление, а объем системы, то большого канонического распределения Гиббса (1) аналогичным спо- ом получим

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V + \sum_i \left[\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_V\right]\overline{(E - \overline{E})(N_i - \overline{N}_i)} \quad (32)$$

и

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = kT^2 C_V + kT^2 \sum_i \left[2\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_V\right]\left(\frac{\partial \overline{N}_i}{\partial T}\right)_V + \overline{\left\{\sum_i \left[\mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_V\right](N_i - \overline{N}_i)\right\}^2}. \quad (33)$$

Не обсуждая различных частных случаев, отметим, что флуктуации ргии растут вместе с ростом флуктуаций числа частиц в системе.

Наши вычисления показывают, что известные соотношения

$$\overline{(E^* - \overline{E}^*)^2} = kT^2 C_p, \quad \overline{(E - \overline{E})^2} = kT^2 C_V$$

раведливы только для систем с постоянным числом частиц. В литературе утствуют формулы для флуктуаций энергии в системах с переменным слом частиц. Точно так же мы не встречали указания на функцию рас- еделения для большого ансамбля, находящегося в заданном силовом е. Все это побудило нас провести изложенное выше исследование.

ВЫВОДЫ

1. Обсужден вопрос о функции распределения для систем, находящих- в однородном внешнем поле и содержащих переменное число частиц раз- х сортов. Предложенная функция распределения является видоизменен- й функцией Гиббса для большого канонического ансамбля. Введенному спределению соответствует термодинамический потенциал в перемен- х T, μ, p («постоянный потенциал»).

2. Новое распределение применено к вычислению флуктуаций, при стоянном давлении, ряда термодинамических параметров. Особое вни- ние обращено на флуктуации энергии.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова Свердловск

Поступила 7.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

Дж. В. Гиббс. Основные принципы статистической механики, Гостехиздат, 1947.
А. Г. Самойлович. Термодинамика и статистическая физика, М., 1953.
Я. И. Френкель, Статистическая физика, М.— Л., 1948.

THE PARTITION FUNCTION OF A SYSTEM OF VARYING NUMBERS OF PARTICLES IN A UNIFORM EXTERNAL FIELD

***V. P. Skrypov** (Sverdlovsk)*

Summary

The report is concerned with the partition function of systems containing variabl numbers of different kinds of particles in a uniform external field. The proposed distri bution is a modification of the Gibbs distribution for a large canonic ensemble. The di tribution introduced is associated with the thermodynamic potential W=W (T, μ, X the „constant potential", where X is the generalized external force, for example, the pres sure.

The new partition function may be applied in calculating the quadratic fluctuatio of some thermodynamic parameters, particularly, the energy of the system.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ НА ПРОТЕКАНИЕ ГЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ТОРМОЗИМОЙ ПРОДУКТОМ

В. М. Чередниченко и М. И. Темкин

Большое число гетерогенных каталитических реакций замедляется ı повышении концентрации продукта реакции, причем этот эффект блюдается и при таком удалении системы от равновесия, когда обратной кцией можно пренебречь. К числу таких реакций относятся важные практическом отношении процессы — синтез аммиака [1], окисление нистого газа [2], реакция водяного газа [3], синтез метанола [4] ругие.

При проведении реакций на пористых катализаторах часто наблю-ется снижение скорости реакции, обусловленное медленностью переноса щества в порах катализатора. В таких случаях говорят, что на скорости акции сказывается внутренняя диффузия.

Можно выделить два предельных случая. Реакция протекает в кине-ческой области, если скорость реакции на пористом катализаторе про-рциональна суммарному объему зерен катализатора. Реакция проте-т в диффузионной области, если ее скорость пропорциональна суммар-й внешней поверхности зерен катализатора. Между этими предельными учаями имеется непрерывный переход.

Кинетика реакций, тормозимых продуктом, при протекании их во утренней диффузионной области рассмотрена в работах Г. К. Борес-ва [5], С. Я. Пшежецкого [6], С. Я. Пшежецкого и Р. Н. Рубинштейна], С. Я. Пшежецкого и С. А. Каменецкой [8]. Г. К. Боресков и . Г. Слинько [9] рассмотрели протекание обратимой гетерогенной ката-тической реакции в области внутренней диффузии.

В перечисленных работах, однако, не дана количественная трактовка ласти, переходной от кинетической к диффузионной, для гранул ката-затора конечных размеров. В них также не получены в явной форме урав-ния для скорости реакции, тормозимой продуктом, во внутренней диф-зионной области при учете обратной реакции.

Некоторые уравнения, дополняющие результаты цитированных выше бот, были получены нами для анализа опытных данных, относящихся синтезу метанола. Эти уравнения могут быть применены и к другим акциям.

ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ В ОБЛАСТИ, ПЕРЕХОДНОЙ МЕЖДУ КИНЕТИЧЕСКОЙ И ОБЛАСТЬЮ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

Рассмотрим случай, когда реакция протекает в области переходной жду кинетической и внутренней диффузионной. Таким образом мы пред-олагаем, что концентрации продукта реакции на поверхности зерна тализатора и в его центре различаются, но не настолько, чтобы можно ло пренебречь протеканием реакции в участках зерна катализатора, аленных от его поверхности. Мы предполагаем далее, что реакция про-кает так далеко от равновесия, что обратную реакцию можно не учи-вать. Примем для простоты, что зерна катализатора имеют сферическую

форму и что истинная кинетика может быть представлена уравнением:

$$\omega(c) = \frac{k}{c}, \tag{1}$$

где $\omega(c)$ — скорость реакции, k — постоянная величина, c — концентрация продукта реакции. Величину $\omega(c)$ определим как количество продукта, образующееся за единицу времени в единице объема зерна, величину c будем измерять количеством продукта в единице объема зерна (а не в единице объема пор). Уравнение (1) применимо при любой форме зависимости скорости реакции от концентраций исходных веществ, если степень превращения мала.

Мы примем, что поры равномерно пронизывают все зерно катализатора, и их размеры весьма малы по сравнению с размером зерен, так что зерно можно рассматривать как однородную среду, в которой происходит диффузия.

Для описания совместного протекания диффузии и химической реакции воспользуемся уравнением диффузии с источниками:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \Delta c + \omega(c), \tag{2}$$

D^* — эффективный коэффициент диффузии продукта в порах катализатора, Δ — оператор Лапласа.

Мы рассмотрим стационарный процесс, так что $\partial c/\partial t = 0$. Перейдя к сферическим координатам, получим

$$\frac{1}{r}\frac{d^2(cr)}{dr^2} + \frac{k}{D^*}\frac{1}{c} = 0. \tag{3}$$

Здесь r — расстояние от центра зерна катализатора. Введем вспомогательную функцию $U = cr$. Тогда (3) приводится к виду:

$$U\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{k}{D^*}r^2 = 0. \tag{4}$$

Граничные условия имеют следующий вид:

$$U(0) = 0,$$
$$U'(0) = [c + rc']_{r=0} = c_0,$$

где c_0 — концентрация продукта в центре зерна катализатора.

Уравнение (4) встречается в астрофизических проблемах. Мертенс [10] нашел его решение в виде ряда:

$$U = cr = c_0 r(1 + b_1 r^2 - b_2 r^4 + b_3 r^6 - + \ldots) \tag{5}$$

или

$$c = c_0(1 + b_1 r^2 - b_2 r^4 + b_3 r^6 - + \ldots). \tag{6}$$

Коэффициенты ряда имеют следующие значения:

$$b_1 = -\frac{1}{6}\frac{k}{D^* c_0^2}; \quad b_2 = \frac{3}{10}b_1^2; \quad b_3 = \frac{13}{70}b_1^3; \quad b_4 = \frac{25}{168}b_1^4 \cdots \tag{7}$$

Как показано в [10], ряд (5), заведомо, сходится при условии:

$$r < \left(\frac{3c_0^2 D^*}{k}\right)^{1/2}. \tag{8}$$

Количество продукта, образующееся на одном зерне катализатора в единицу времени, w, равно величине потока диффузии через отверстия пор на внешней поверхности зерна, т. е.

$$w = -4\pi a^2 D^* \left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=a}, \tag{9}$$

где a — радиус зерна катализатора.

Значение величины dc/dr при $r = a$ получаем из уравнения (6)

$$\left(\frac{dc}{dr}\right)_{r=a} = c_0(2b_1a - 4b_2a^3 + 6b_3a^5 - \cdots). \qquad (10)$$

равнения (7), (9) и (10) дают

$$w = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{k}{c_0} + \frac{2}{15}\pi a^5 \frac{k^2}{D^* c_0^2} + \frac{13}{630}\pi a^7 \frac{k^3}{(D^*)^2 c_0^5} + \cdots \qquad (11)$$

яд (11) сходится быстро, если выполнено условие (8). Ограничимся в азложении (11) двумя первыми членами, т. е. рассмотрим случай, когда незначительно отличается от c_a — значения c при $r = a$. Получаем риближенно

$$w = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{k}{c_0}\left(1 + \frac{1}{10}\frac{ka^2}{D^* c_0^2}\right). \qquad (12)$$

Для того чтобы выразить величину c_0 через величину концентрации родукта на внешней поверхности зерна катализатора, воспользуемся равнением (6). Принимая $r = a$, находим

$$\frac{1}{c_0} = \frac{1}{c_a}\left(1 - \frac{1}{6}\frac{ka^2}{D^* c_0^2} - \frac{1}{120}\frac{k^2a^4}{(D^*)^2 c_0^4} - \frac{13}{15120}\frac{k^3a^6}{(D^*)^3 c_0^6} - \cdots\right). \qquad (13)$$

Следует отметить, что величина c_a, т. е. значение c при $r = a$, не овпадает с концентрацией продукта в пространстве у поверхности зерна , а связана с ней соотношением:

$$c_a = C\psi, \qquad (14)$$

де ψ — доля свободного объема пор в зерне.

Ограничиваясь в разложении (13) двумя первыми членами, производя одстановку в (12) и вновь сохраняя лишь два члена ряда, получаем

$$w = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{k}{c_a}\left(1 - \frac{1}{15}\frac{ka^2}{D^* c_a^2}\right). \qquad (15)$$

опоставляя с уравнением (1), находим, что

$$w = \frac{4}{3}\pi a^3 \omega(c_a)\left[1 - \frac{1}{15}\frac{\omega(c_a)\, a^2}{D^* c_a}\right]. \qquad (16)$$

уравнениях (15) и (16) мы используем предположение о том, что $\approx c_a$.

Выражение (16) для скорости реакции может быть истолковано в том мысле, что множитель $^4/_3\pi a^3\omega(c_a)$ отвечает протеканию реакции в кинеической области, а величина члена $(^1/_{15})\,\omega(c_a)\,a^2/D^* c_a$ определяет уменьение скорости реакции вследствие диффузионного торможения (в том учае, если это торможение мало).

Отношение $\omega(c_a)\,a^2/D^* c_a$ имеет простой физический смысл. Если бы еакция шла с постоянной скоростью ω, то для того, чтобы в единице бъема зерна образовалось количество продукта, равное c_a, потребовалось ы время, равное c_a/ω. Эту величину можно назвать «временем реакции». огласно известной формуле Эйнштейна, время, соответствующее среднему мещению, при диффузии на расстояние a по порядку величины равно $^2/D^*$. Эту величину назовем «временем диффузии». Таким образом безазмерная величина $\omega(c_a)\,a^2/D^* c_a$ может быть истолкована как отношение ремени диффузии ко времени реакции *. Если $\omega(c_a)\,a^2/D^* c_a \ll 1$, то еакция должна протекать в кинетической области. Этот вывод согла-

* Аналогичная трактовка была развита Дамкёлером [11].

суется с уравнениями (15) и (16), которые, однако, позволяют установить более точный критерий кинетической области:

$$\frac{1}{15}\frac{ka^2}{D^*c_a} \ll 1. \qquad (17)$$

Уравнения (15) и (16) определяют производительность одного зерна катализатора. Пусть слой катализатора содержит n зерен в единице объема. Тогда скорость реакции в расчете на единицу объема слоя W может быть найдена из уравнения:

$$W = wn. \qquad (18)$$

В рассматриваемом нами случае сферических зерен:

$$n = \frac{1-\xi}{(^4/_3)\,\pi a^3}, \qquad (19)$$

где ξ — доля свободного объема между зернами катализатора.

Чтобы вывести уравнение для сопоставления с опытными данными, полученными в проточной системе, необходимо учесть изменение концентрации продукта реакции по длине слоя зерен катализатора. Так как рассматривается случай малых степеней превращения, то изменение объема реагирующих газов при прохождении через слой катализатора мало, и им можно пренебречь.

Пусть за время t через слой катализатора объемом X проходит объем газа Y; при этом образуется N молей продукта. Обозначим через C концентрацию продукта в отходящем газе. Тогда

$$N = CY. \qquad (20)$$

При увеличении объема катализатора на малую величину dX и сохранении прежних значений t и Y количество образующегося продукта возрастает на dN; при этом

$$dN = YdC. \qquad (21)$$

Скорость реакции $W(C)$ (в расчете на единицу объема слоя), для последнего по ходу газа слоя катализатора выражается через

$$W(C) = \frac{dN}{tdX}. \qquad (22)$$

Будем называть условным временем контакта величину

$$\tau = \frac{X}{Y}\,t. \qquad (23)$$

Уравнение (22) на основании уравнения (21) может быть заменено следующим:

$$W(C) = \frac{dC}{d\tau}. \qquad (24)$$

Величина C есть значение c в последнем по ходу газа слое катализатора: она выражается через значение c_a для этого слоя по уравнению (14). Поэтому

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{1}{\psi}\frac{dc_a}{d\tau}, \qquad (25)$$

и мы получаем из (15) и (19)

$$\frac{dc_a}{d\tau} = \frac{k\psi(1-\xi)}{c_a}\left(1 - \frac{1}{15}\frac{ka^2}{D^*c_a^2}\right), \qquad (26)$$

евидно, что это уравнение справедливо для любого сечения слоя ализатора, если под X в (23) понимать объем катализатора, заклюный между начальным и данным сечением.

Разделив переменные в (26) и выполнив интегрирование, получаем

$$k = \frac{\tau}{2\psi(1-\xi)}\left(c_a^2 + \frac{1}{15}\frac{ka^2}{D^*c_a^2}\ln\left|\frac{15\,D^*c_a^2}{ka^2} - 1\right|\right). \qquad (27)$$

Величина c_a в (27) связана со значением C на выходе соотношем (14).

Необходимо подчеркнуть, что изложенная выше трактовка применима ль к тем случаям, в которых наблюдается сравнительно слабое искаже- кинетики наложением диффузионных явлений. Математическое выраие условий применимости этой трактовки дается неравенством (8).

ОТЕКАНИЕ ОБРАТИМОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ТОРМОЗИМОЙ ПРОДУКТОМ, В ОБЛАСТИ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

При развитой диффузионной кинетике изложенный выше способ учета яния диффузии на кинетику реакции не применим, так как ряд (5) новится расходящимся. С другой стороны, поскольку эффективная бина работающего слоя зерна катализатора мала по сравнению с разами зерна, в данном случае может быть применима значительно более стая трактовка.

Уравнения для диффузионной области при кинетике, выражаемой уравием (1), были выведены ранее [5—7]. Мы выведем уравнения, учитываю- протекание обратной реакции, используя те же методы, которые были менены авторами [5—7].

Следуя Д. А. Франк-Каменецкому [12], будем рассматривать реакцию ористом зерне бесконечных размеров, поверхность которого можно тать плоской, и определим количество продукта, выделяющееся с едиы внешней поверхности этого зерна в единицу времени. Так как эффекная толщина работающего слоя зерен мала по сравнению с их разме-, то с единицы внешней поверхности зерен конечных размеров будет еляться за единицу времени почти такое же количество продукта, и с единицы поверхности бесконечно большого зерна. Поэтому задачу сно свести к одномерной, т. е. рассматривать диффузию только по коорате, направленной перпендикулярно к плоской поверхности катаатора.

На основании сказанного в предыдущем разделе, условием применити такой трактовки является выполнение неравенства

$$\frac{\omega(c)\,a^2}{D^*c_a} \gg 1. \qquad (28)$$

рассматриваемого случая и при $\partial c/\partial t = 0$ уравнение (2) принимает

$$D^*\frac{d^2c}{dx^2} + \omega(c) = 0, \qquad (29)$$

x — расстояние от внешней поверхности катализатора. Для решения знения (29) воспользуемся подстановкой $\frac{dc}{dx} = p$. Тогда $\frac{d^2c}{d^2x} = p\frac{dp}{dc}$ и

$$p\,dp = -\frac{1}{D^*}\omega(c)\,dc, \qquad (30)$$

ничные условия уравнения (30) определим следующим образом:

$$p = 0 \text{ при } c = c_{\text{равн}}, \qquad p = p_{\text{пов}} \text{ при } c = c_{\text{пов}}, \qquad (31)$$

Здесь $c_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация продукта, $c_{\text{пов}}$ — концентрация продукта у внешней поверхности катализатора *, $p_{\text{пов}}$ — величина градиента концентрации продукта у внешней поверхности.

Интегрируя (30) с учетом граничных условий (31), получим уравнение:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{2}{D^*}\int\limits_{c_{\text{пов}}}^{c_{\text{равн}}} \omega(c)\, dc\right)^{1/2}. \quad (32)$$

Величина $(dc/dx)_{x=0}$ определяет количество продукта реакции, выделяющееся с единицы внешней поверхности катализатора в единицу времени; оно равно $D^*(dc/dx)_{x=0}$.

Вид функции $\omega(c)$ определяется кинетикой прямой и обратной реакций. Для прямой реакции мы, как и прежде, будем принимать, что ее скорость обратно пропорциональна концентрации продукта, и рассмотрим два предположения о кинетике обратной реакции: первое — обратная реакция имеет нулевой порядок по продукту (прямой реакции), второе — обратная реакция имеет первый порядок по продукту.

При первом предположении:

$$\omega(c) = \frac{k_1}{c} - k_2, \quad (33)$$

где k_1 и k_2 — постоянные величины, пропорциональные константам скоростей прямой и обратной реакций, соответственно, и зависящие от концентраций исходных веществ, которые принимаются постоянными.

При равновесии $k_1/c_{\text{равн}} - k_2 = 0$, т. е.

$$k_1/c_{\text{равн}} = k_2. \quad (34)$$

Выполняя интегрирование в уравнении (32) и подставляя значение k из (34), получаем

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = \left\{\frac{2k_1}{D^*}\left[\ln\frac{c_{\text{равн}}}{c_{\text{пов}}} - \left(1 - \frac{c_{\text{пов}}}{c_{\text{равн}}}\right)\right]\right\}^{1/2}. \quad (35)$$

Для количества вещества, образующегося на одном зерне катализатора в единицу времени, получаем

$$w = s\sqrt{2k_1 D^*\left[\ln\frac{c_{\text{равн}}}{c_{\text{пов}}} - \left(1 - \frac{c_{\text{пов}}}{c_{\text{равн}}}\right)\right]}, \quad (36)$$

где s — площадь внешней поверхности зерна.

Скорость реакции в расчете на единицу объема слоя зерен катализатора определим из (18) в соответствии с (24):

$$\frac{dC}{d\tau} = sn\sqrt{2k_1 D^*\left[\ln\frac{C_{\text{равн}}}{C_{\text{вых}}} - \left(1 - \frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{равн}}}\right)\right]}. \quad (37)$$

Величины C обозначают концентрации, рассчитанные по объему газа, в отличие от величин c, рассчитанных по объему зерна. При переходе от (36) к (37) использовано очевидное равенство $c_{\text{равн}}/c_{\text{пов}} = C_{\text{равн}}/C_{\text{вых}}$. Введем обозначение

$$u = C/C_{\text{равн}}. \quad (38)$$

---

* Величина $c_{\text{пов}}$ совпадает с c_a, фигурировавшей в предшествовавших уравнениях; поскольку здесь мы не предполагаем шарообразной формы зерна, обозначение изменено.

еличину u называют относительным выходом. Так как

$$du = \frac{1}{C_{\text{равн}}}\, dC,$$

о из (37) и (38) находим

$$\frac{du}{d\tau} = \frac{sn}{C_{\text{равн}}} \sqrt{2k_1 D^* (u - \ln u - 1)}, \tag{39}$$

азделяя переменные и интегрируя, получаем

$$\sqrt{k_1 D^*} = \frac{C_{\text{равн}}}{\sqrt{2}\, sn\, \tau} \int\limits_0^{u_{\text{вых}}} \frac{du}{\sqrt{u - \ln u - 1}}. \tag{40}$$

десь $u_{\text{вых}}$ — значение величины u на выходе из слоя зерен катализатора.

При значительном удалении от равновесия $u_{\text{вых}} \ll 1$, и в (39) можно ренебречь величиной u по сравнению с единицей. Тогда (39) приводится виду:

$$\frac{du}{\sqrt{-\ln(eu)}} = \frac{sn\sqrt{2k_1 D^*}}{C_{\text{равн}}}\, d\tau. \tag{41}$$

При помощи подстановки $\sqrt{-\ln(eu)} = z$, находим, что

$$\sqrt{k_1 D^*} = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\, \frac{C_{\text{равн}}[1 - \Phi(z)]}{esn\tau}, \tag{42}$$

десь e — основание натуральных логарифмов, $\Phi(z) = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$ — интеграл вероятностей (функция Крампа).

Рассмотрим теперь предположение о том, что обратная реакция протекает по первому порядку. В этом случае

$$\omega(c) = \frac{k_1}{c} - k_2 c. \tag{43}$$

Расчет проводится тем же путем, что и в рассмотренном ранее случае. Количество вещества, образующееся на одном зерне катализатора за единицу время, найдем в этом случае из уравнения:

$$w = s\sqrt{k_1 D^* \left[\left(\frac{C_{\text{пов}}}{C_{\text{равн}}}\right)^2 - \ln\left(\frac{C_{\text{пов}}}{C_{\text{равн}}}\right)^2 - 1\right]}. \tag{44}$$

Уравнение (40) заменяется на

$$\sqrt{k_1 D^*} = \frac{C_{\text{равн}}}{sn\tau} \int\limits_0^{u_{\text{вых}}} \frac{du}{\sqrt{u^2 - \ln(u^2) - 1}}. \tag{45}$$

При значительном удалении от равновесия $u_{\text{вых}} \ll 1$ и (45) переходит в

$$\sqrt{k_1 D^*} = \sqrt{\frac{\pi}{e}}\, \frac{C_{\text{равн}}[1 - \Phi(z')]}{sn\tau}. \tag{46}$$

десь $z' = \sqrt{-\ln(\sqrt{e}\,u)}$.

Уравнения (40) (42), (45) и (46) были использованы нами при рассмотрении опытных данных по синтезу метанола [4]. Уравнение (45) применимо к синтезу аммиака во внутренней диффузионной области, если реакция происходит при низких давлениях, например атмосферном, когда степень превращения невелика, поскольку в этих условиях соблюдается [1] уравнение (43).

ВЫВОДЫ

Рассмотрена кинетика гетерогенных каталитических реакций, скорость которых обратно пропорциональна концентрации продукта, в условиях, когда скорость реакции снижена вследствие медленности транспорта продукта в порах катализатора.

Выведены уравнения для следующих трех случаев: 1) диффузионное торможение мало (принимается, что зерна катализатора сферические, и пренебрегается обратной реакцией); 2) диффузионное торможение велико, и обратная реакция протекает по нулевому порядку; 3) диффузионное торможение велико, и обратная реакция протекает по первому порядку.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
2. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Журн. хим. пром., 14, 1241, 1937.
3. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
4. В. М. Чередниченко, кандидатская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1952.
5. Г. К. Боресков, докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1945. Проблемы кинетики и катализа т. VI. стр. 404, Изд-во АН СССР, М., 1949.
6. С. Я. Пшежецкий, Журн. физ. химии, 19, 376, 1945; докторская диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1948.
7. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн, Журн. физ. химии, 20, 1127, 1946.
8. С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая, Журн. физ. химии, 22, 136, 1949.
9. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Журн. физ. химии, 26, 235, 1952.
10. F. Mertens, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien, 126, 3, 1917.
11. G. Damköhler, Der Chemie-Ingenieur. III, 359.
12. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, М., 1947.

THE EFFECT OF INTERNAL DIFFUSION ON THE COURSE OF A CATALYTIC REACTION RETARDED BY THE REACTION PRODUCT

V. M. Cherednichenko and *M. I. Temkin* (*Moscow*)

Summary

The influence of the diffusion in the catalyst pores on the course of heterogeneous catalytic reactions is considered, the rate of reaction being inversely proportional to the concentration of the reaction product.

Among the reactions retarded by their products there are important industrial processes such as ammonia synthesis, sulfur dioxide oxidation, the water gas reaction, methanol synthesis, and others.

Equations have been derived for the following cases:

1. Diffusion retardation is small. (It is assumed that the catalyst granules are of spherical shape and that the reverse reaction may be neglected).

2. The diffusion retardation is large. The reverse reaction proceeds according to zero order with respect to the products of the direct reaction.

3. The diffusion retardation is large. The reverse reaction proceeds according to the first order with respect to the products of the direct reaction.

In all the cases it is assumed that the change in concentration of the reactants can be neglected.

К ВОПРОСУ ОБ ИЗМЕРЕНИИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ

Ф. Т. Нечай

В настоящее время известны следующие четыре метода измерения по-
зателей преломления кристаллов: метод призмы, рефрактометрический
тод, метод И. В. Обреимова и иммерсионный метод.

Для измерения показателя преломления методом призмы необходимо
изготовить из исследуемого кристалла, на что требуется много вре-
ни; кроме того, и не всегда можно осуществить изготовление призмы.
ля измерения показателя преломления на кристаллрефрактометре не-
ходимо иметь пластинку с отполированной поверхностью.

Для иммерсионного метода необходимо подбирать жидкости с показа-
лем преломления, равным показателю преломления кристалла.

Иммерсионный метод нашел широкое применение во всех случаях,
гда исследуется показатель преломления кристалла при какой-то опре-
ленной температуре. Использовать его для определения температур-
ой зависимости показателя преломления кристаллов не представляется
зможным, так как его применение в этом случае сопряжено с рядом
вестных трудностей.

В настоящее время не существует методов, при помощи которых мож-
о было бы измерить показатель преломления кристаллических обломков,
подбирая для этой цели иммерсионных жидкостей.

Не существует также методов одновременного измерения показателей
еломления кристаллов и жидкостей.

Между тем одновременные измерения показателей преломления жидко-
и и кристалла в момент кристаллизации будут способствовать расшире-
ию наших знаний об изменении показателей преломления в области фа-
вого перехода.

Нами были проделаны опыты с целью выяснить обоснованность обще-
аспространенного мнения о невозможности измерения показателей пре-
омления кристаллических обломков на рефрактометре типа Аббе. В ре-
ультате этих опытов установлено следующее.

Если на призму рефрактометра положить покровное стекло или какой-
ибо другой тонкий кристаллик, то границы раздела в поле зрения тубуса
становить не удается, и, следовательно, показатель преломления измерить
ельзя. Если на призму рефрактометра, где находится кристаллик, на-
ить какую-либо жидкость, то в поле зрения появляется граница раздела,
ответствующая показателю преломления жидкости, и граница раздела,
ответствующая показателю преломления кристалла. Жидкость играет
оль среды, которая создает оптический контакт и устраняет или умень-
ает рассеяние света. Для этих целей может быть применена любая жид-
ость, смачивающая кристаллик. Показатель преломления кристалла не
висит от того, в какую жидкость он помещается.

Если же жидкость кристаллизовать на рефрактометре, то образуется
исталлическая пластинка, хорошо контактирующая с призмами рефрак-
метра, в результате чего появляется возможность измерения ее пока-
теля преломления. Пластинку, полученную указанным выше способом,
жно нагревать до точки плавления и исследовать изменение ее показа-

теля преломления вблизи температуры плавления и в момент плавления, а, кроме того, можно измерить показатель преломления жидкости вблизи температуры кристаллизации и в момент закристаллизовывания. Метод может найти широкое применение при исследовании фазовых переходов.

Кристаллы, помещенные в насыщенный раствор, дают в поле зрения тубуса рефрактометра две границы раздела. Одна граница раздела соответствует показателю преломления кристалла, а вторая — показателю преломления насыщенного раствора. Это явление может быть использовано для изучения кинетики адсорбции и для обнаружения жидкости, адсорбированной на данном кристалле.

Таблица 1

Вещество	t, °C	n
Стекло	20,0	1,520
Слюда, мусковит	20,0	1,561
Гипс	25,0	1,52
Каменная соль	26,5	1,543

Предлагаемый автором метод был проверен на опыте. Ниже приводятся экспериментальные данные.

Слюда, стекло, гипс и каменная соль были в виде тонких кристаллических пластинок (табл. 1). В качестве контактирующей жидкости бралась вода. Показатель преломления стекла, гипса, слюды и каменной соли оставался неизменным, когда применялись другие контактирующие жидкости. Каменная соль сильно поглощает влагу из воздуха, и жидкой пленки на ее пверхности оказалось достаточно для создания оптического контакта, но граница раздела несколько улучшается, если на кристаллик налить этилового спирта. Размер кристаллика NaCl около 3 *мм* длины и 2 *мм* ширины, толщина кристаллика около 0,3 *мм*.

Если на призму рефрактометра поместить пластинку стекла, а на нее положить пластинку слюды и затем налить воды, то в поле зрения рефрактометра наблюдаются три границы раздела, соответствующие показателям преломления воды, стекла и слюды.

Таким образом, если в распоряжении исследователя имеется очень тонкая пластинка, то для надежного оптического контакта ее следует помещать на стеклянную пластинку и заливать жидкостью.

Температурная зависимость показателя преломления некоторых органических веществ и воды вблизи кристаллизации и плавления. Исследование температурной зависимости физических свойств веществ в области кристаллизации и плавления представляет научный и практический интерес, и этому вопросу за последнее время уделялось значительное внимание.

Таблица 2

Вещество	Температура, °C	Показатель преломления образца	
		жидкого	кристаллического
Бензол	5,5	1,508	1,547
Вода	0	1,334	1,309
Ментол	43	1,451	1,491
Ацетамид	80,1	1,427	1,489
Фенол	41	1,540	1,593

Автором была сделана попытка подойти к точке фазового перехода с двух сторон, т. е. со стороны жидкого и со стороны кристаллического состояний.

В этой статье приводятся данные о температурной зависимости показателя преломления кристаллических и жидких салола, дифенила, ментола, ацетамида, бензола и воды в области фазового перехода.

Вода, бензол, салол, дифенил, ацетамид, фенол, хлоралгидрат, ортокрезол и ментол кристаллизовались на призмах рефрактометра, в результате чего обеспечивался нужный оптический контакт, а следовательно, и возможность измерения их показателей преломления. Однако показатель преломления не-

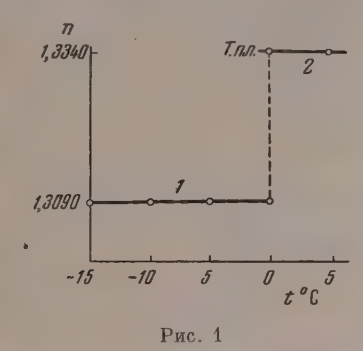


Рис. 1

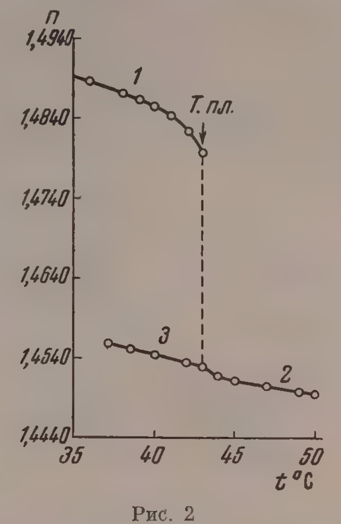


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — льда и *2* — воды

Рис. 2. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — кристаллического ментола; *2* — жидкого; *3* — переохлажденно-жидкого

которых из перечисленных выше пластинок можно измерить лишь вблизи температуры плавления, а именно, за 15—17° до точки плавления (салол и др.). Для воды, ацетамида, ментола и др. показатель преломления можно измерить в широком температурном интервале.

В табл. 2 помещены данные о показателях преломления кристаллических пластинок бензола, ацетамида, фенола, ментола и льда.

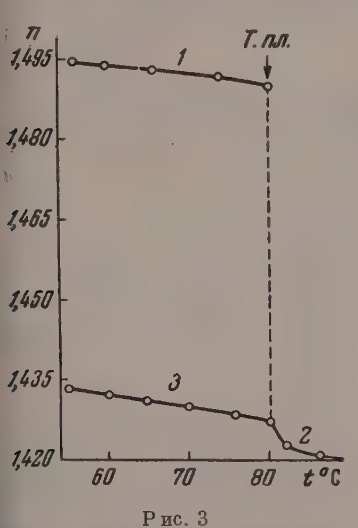


Рис. 3

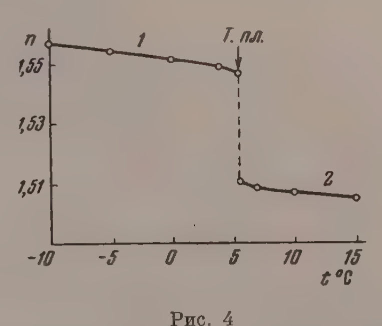


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — кристаллического ацетамида; *2* — жидкого и *3* — переохлажденно-жидкого

Рис. 4. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — кристаллического бензола и *2* — жидкого

Получать кристаллические пластинки на призмах рефрактометра вообще можно для всех не очень тугоплавких веществ. Методика получения таких пластинок состоит в следующем. На нижнюю призму рефрактометра,

нагретую при помощи ультратермостата до температуры, несколько более высокой, чем температура плавления исследуемого вещества, помещается кристалик и расплавляется. При последующем охлаждении рефрактометра слой жидкости, образовавшийся в результате расплавления кристаллика, кристаллизуется между плотно прижатыми призмами, в результате чего образуется кристаллическая пластинка, хорошо контактирующая своими поверхностями с поверхностями призм рефрактометра. Это дает возможность получать кристаллические пластинки нужного размера даже из очень хрупких веществ.

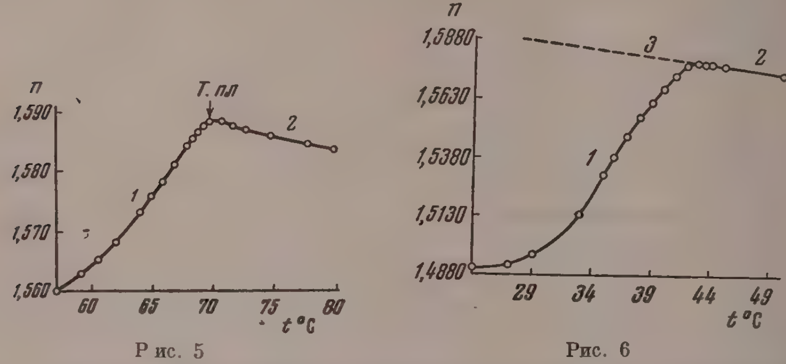


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — кристаллического дифенила и *2* — жидкого

Рис. 6. Температурная зависимость показателя преломления: *1* — кристаллического салола; *2* — жидкого и *3* — переохлажденно-жидкого

Температурная зависимость показателя преломления кристаллических веществ вблизи точки плавления, жидкостей вблизи кристаллизации, а также кристалла и жидкости в момент плавления кристалла, экспериментально недостаточно изучена.

Применение описанной выше методики позволило провести исследование температурной зависимости показателя преломления кристаллических и жидких веществ в области фазового перехода для некоторых органических соединений и воды. Полученные нами данные приведены на рис. 1—6.

Как видно из рис. 1, показатель преломления у льда намного меньше, чем у воды; у воды при 0° С $n = 1{,}3340$, а у льда при той же температуре $n = 1{,}309$. Показатель преломления льда по мере повышения температуры от —25 до 0° С очень незначительно возрастает. Каких-либо значительных изменений показателя преломления льда вблизи температуры плавления, в момент начала плавления, в процессе плавления и в конце плавления не обнаружено.

Что касается воды, то ее показатель преломления не остается постоянным в процессе плавления льда. В первый момент плавления он на много больше, чем в последний момент. Так, например, в начале плавления n воды при 0°С равен 1,3480, а после расплавления льда при той же температуре 0° С показатель преломления равен 1,3340. Таким образом в процессе плавления льда показатель преломления воды меняется с 1,3480 до 1,3340. Объяснить это явление, по-видимому, можно структурными изменениями, происходящими при плавлении.

Из рис. 1—6 видно, что соотношения между показателями преломления в жидком и кристаллическом состояниях могут быть равными. В соответствии с этим вещества можно разделить на три группы. К первой группе относятся те вещества, для которых показатели преломления в жидком и в кристаллическом состояниях почти одинаковы (например, о-крезол)

Ко второй группе следует отнести те вещества, для которых показа ель преломления в кристаллическом состоянии больше, чем в жидком например, ментол, ацетамид и др.).

К третьей группе следует отнести те вещества, для которых показатель реломления в поликристаллическом состоянии намного меньше, чем жидком (например, салол, дифенил и др.).

ВЫВОДЫ

1. При помощи рефрактометра типа Аббе можно измерить показатель реломления кристаллических пластинок, если смачивать кристаллик жидкостью, которая создавала бы оптический контакт.
2. Для измерения показателя преломления хрупких веществ их необ- одимо закристаллизовать на призмах рефрактометра.
3. При помощи рефрактометра типа Аббе можно исследовать темпера- урную зависимость показателя преломления кристалла, а также одновре- енно измерять показатель преломления кристалла и жидкости при тем- ературе фазового перехода.
4. На нескольких органических веществах показано, что характер зменения показателя преломления кристалла вблизи температуры плав- ения зависит от соотношения между показателями преломления кристал- а и жидкости.

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина Минск

Поступила 16.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, 1954.
. Н. М. Меланхолин, С. В. Грум-Гржимайло, Методы исследования оптических свойств кристаллов, Изд. АН СССР, 1954.
. Справочник химика том 2 Госхимиздат 1954,
. Справочник физических, химических и технологических величин, под ред. Л. Н. Мартенса Т. 1—10, ОГИЗ, 1927—1933, М. 1929—1933.
. Landolt-Börnstein, Physikalisch—Chemisce Tabellen. Т. 1—5, 6-е изд., 1950—1955, Берлин
. Handbuch der organischen Chemie. Beilstein, Bd. 1—28, 1941—1944, Berlin, J. Springer
. Ф. Нечай, О возможности измерения показателя преломления кристаллических тел на рефрактометре типа абб Е. Журн. техн. физ. 26, вып. 2, 1956.

CONCERNING THE MEASUREMENT OF THE REFRACTIVITY INDEX OF CRYSTALS

F. T. Nechai (Minsk)

Summary

In th s communication it is reported that the refractivity index of thin crystal lates can be measured by means of an Abbe refractometer with a closed prismatic lock. In this case the crystal is wetted with the contacting liquid and placed between the risms of the refractometer. The method is used by the author to investigate hin the region f p ase transitions.

If the liquid is crystallized between the refractometer prisms then the crystal plate. roduced forms a good optical contact with the prism faces and there is no longer need of nechanical polishing or of applying a contacting liquid.

Heating the crystal plate obtained in the above way allows one to investigate the tem- erature dependence of the index of refraction of the crystal up to the melting point and measure the h of the crystal and n of the liquid at the moment of melting of the crstal.

In the report data are tabulated on the refractive indices of crystals and of liquids r a number of substances at the moment of melting. Curves are given for the refrac- ive indices of crystals and liquids in the neighborhood of the phase transition as function of temperature and the ratios are determined between the refractive indices he crystals and of the liquids at the moment of melting.

НОВЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

II. МОЛЯРНЫЕ РЕФРАКЦИИ

С. С. Бацанов и В. И. Пахомов

В первой статье этой серии [1] был описан метод использования молярных объемов для количественного исследования водородной связи в органических и неорганических соединениях. Настоящая статья посвящена использованию рефрактометрии в тех же целях.

Рефрактометрический метод был уже применен одним из нас к кристаллам неорганических соединений [2—4]; в этой работе он будет распространен на область жидких органических и неорганических веществ.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классическим примером структуры с водородными связями является лед, который по исследованиям Берналла и Фаулера [5] имеет тетраэдрическое строение, причем каждая молекула воды связана со своими соседями двумя водородными связями.

Рефракция льда равняется 3,68 *см*³ (для $\lambda = \infty$), а рефракция кристаллизационной воды — 3,42 *см*³ [3]. Поскольку образование водородной связи сопровождается повышением степени заполнения пространства, а рефракция пропорциональна действительному объему атомов, экзальтация рефракции в случае льда (0,26 *см*³) обусловлена водородными связями.

В многоводных кристаллогидратах молекулы воды упакованы по типу структуры льда, и там, следовательно, также имеются водородные связи. Соответственно этому рефракция воды в $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ равняется 3,63 *см*³, т. е. больше собственного значения на 0,21 *см*³.

Связи OH ... O могут быть не только между молекулами воды, но и между атомами водорода воды и атомами кислорода сульфат-иона, например в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. Рефракции водородных связей в этих соединениях равны 0,08 и 0,13 *см*³ соответственно [3].

Водородные связи существуют также в жидкой воде. По данным Хёлеманна [6] рефракция воды, экстраполированная на $\lambda = \infty$, равняется 3,66 *см*³; следовательно, $R_{\text{H...O}} = 0{,}13$ *см*³.

В табл. 1 собраны значения рефракций водородных связей типа OH...O.

Таблица 1

Соединение	$R_{\text{OH...O}}$
H_2O (лед)	0,13
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0,13
H_2O (вода)	0,12
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,11
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,08

Из таблицы видно, что лед имеет наибольшие рефракции водородных связей. Поскольку в кристаллогидратах молекулы воды находятся в поле катионов, что снижает эффективный отрицательный заряд на атомах кислорода, можно констатировать симбатность изменений рефракций водородных связей и эффективных зарядов. В случае воды заниженное значение рефракции может быть связано с тепловым движением молекул жидкости, которое ослабляет водородные связи.

Из других видов водородной связи наиболее изучены рефракции связей NH...O. Эти связи имеются в аммиачных солях с кислородсодержащим

ионом. Метод расчета состоит в сравнении молярных рефракций аналочных аммониевых и калиевых солей. Поскольку эти соли различаются лько своими катионами и их молярные рефракции аддитивно слагаются ионных рефракций [7], разница молярных рефракций $\Delta R = R_{NH_4X} - R_{KX}$ должна равняться разнице рефракций катионов NH_4^+ и K^+. Последня равняется 1,60 $см^3$. Завышенное ее значение может быть обусловлено лько образованием водородных связей NH...O между ионами аммония и слородсодержащим анионом.

Таблица 2

Соединения		R_∞	ΔR_{NH_4}	$R_{NH...O}$
$NH_4H_2AsO_4$ KH_2AsO_4		21,47 19,37	2,10	0,13
$(NH_4)_3Co(NO_2)_6$ $K_3Co(NO_2)_6$		74,57 68,35	2,07	0,12
$(NH_4)_2HPO_4$ K_2HPO_4		23,54 19,43	2,06	0,12
$NH_4H_2PO_4$ KH_2PO_4		18,66 16,62	2,04	0,11
$(NH_4)_2Cr_2O_7$ $K_2Cr_2O_7$		46,59 42,53	2,03	0,11
$(NH_4)_2SeO_4$ K_2SeO_4		26,06 22,08	1,99	0,10
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	[8]	59,56 55,56	1,86	0,07
$(NH_4)_2SO_4$ K_2SO_4		22,42 18,73	1,85	0,06
NH_4HCO_3 $KHCO_3$		14,62 12,77	1,85	0,06
NH_4NO_2 KNO_2		12,68 10,87	1,81	0,05
NH_4VO_3 KVO_3		21,75 19,96	1,79	0,05
NH_4NO_3 KNO_3		14,16 12,38	1,78	0,05
NH_4ClO_4 $KClO_4$		16,92 15,15	1,77	0,04
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	[9]	78,54 76,90	1,64	0,01

В табл. 2 приведены значения рефракций аммониевых и калиевых олей, рассчитанные на $\lambda = \infty$. Соединения выписаны в порядке возрастая силы поля центрального атома комплекса типа $[ЭO_n]$, как это можо себе представить на основании периодического закона. В тех случаях, де нет ссылок, величины рефракций взяты из цитированной выше аботы [3]. Рефракции отдельных связей NH...O рассчитаны делением на етыре экзальтации рефракции, приходящейся на один ион аммония.

Из этой таблицы видно, что рефракция водородной связи NH...O зменяется в пределах от 0,13 до 0,04 $см^3$, закономерно снижаясь по мере величения поляризующего действия центрального атома кислородсодерающего аниона. Последнее обстоятельство обусловлено уменьшением олярности связи Э—O и, следовательно, эффективного отрицательного аряда на кислороде.

Наиболее наглядно это видно на примере соли Мора и железо-аммонийных квасцов — в первом случае (двухвалентное железо) молярная экзальтация составляет 0,5 *см³*, во втором случае (трехвалентное железо) — водородные связи отсутствуют. Эту зависимость количественно можно выразить в терминах концепции электроотрицательностей. Именно, чем больше электроотрицательность центрального атома, тем более ковалентна связь комплекса. В табл. 3 сопоставлены значения электроотрицательности элементов по Паулингу (X) [10] с рефракциями связей NH...O в солях с соответствующим центральным атомом.

Зависимость, как явствует из таблицы, совершенно монотонная. Поскольку сила притяжения протона к кислороду комплекса [$ЭO_n$] должна быть пропорциональна эффективному отрицательному заряду на нем, т. е. полярности связи Э—О, очевидно, что энергия связей Н...О также должна уменьшаться сверху вниз в табл. 3.

Таблица 3

Элемент	X	$R_{H...O}$
As	2,0	0,13
P	2,1	0,11
Se	2,4	0,10
S	2,5	0,06
C	2,5	0,06
Cl	3,0	0,05
N	3,0	0,04

Таблица 4

Соединение	Связь	Рефракция
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	$_O$H...N	0,24
$(NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 1,5H_2O$		0,24
NH_4CNS	$_N$H...N	0,19
NH_4N_3		0,14
$(NH_4)_3Fe(CN)_6$		0,10

Таким образом можно сделать вывод, что рефракции водородных связей с кислородом уменьшаются вместе с уменьшением эффективных зарядов на партнерах связи, а это и означает симбатность рефракций и энергий водородных связей, так как энергии последних прямо связаны с полярностью соответствующих атомов [11].

Со значением рефракции водородной связи NH...O в кристаллических веществах интересно сопоставить рефракцию этой же связи в водном растворе. Последнюю величину можно определить следующим образом. Из сравнения ионных рефракций для кристаллического состояния и для водных растворов [7] видно, что катионы в кристаллическом состоянии имеют рефракцию, равную или большую чем в растворах (уменьшение рефракции обусловлено деформацией молекул воды). Исключение составляет ион аммония, который в водном растворе имеет большую электронную поляризуемость, чем в кристалле, что обусловлено образованием водородных связей в водных растворах аммониевых солей [1, 12].

Ионная рефракция кристаллического NH_4^+ равняется 3,85 *см³*, растворенного — 4,31 *см³*. Следовательно, экзальтация рефракции из-за образования четырех водородных связей равняется $4{,}31 - 3{,}85 = 0{,}46$ *см³*, и на одну связь Н...О приходится 0,12 *см³*. Это значение совпадает с рефракцией связи ОН...О в жидкой воде (см. табл. 1). Аналогично обстоит дело и с двузамещенным фосфатом калия: рефракция связи молекул воды с фосфат-ионом (0,13 *см³*, табл. 1) практически совпадает с рефракцией связи иона аммония с этим же анионом (0,12 *см³*, табл. 2). Причина, очевидно, заключается в одинаковой полярности водорода в воде и ионе аммония, причем в последнем случае меньшая разница электроотрицательностей компенсируется дополнительным положительным зарядом [10].

Наряду со связями Н...О, рефрактометрическим методом исследованы также водородные связи типа Н...N.

В табл. 4 приведены рефракции этих связей.

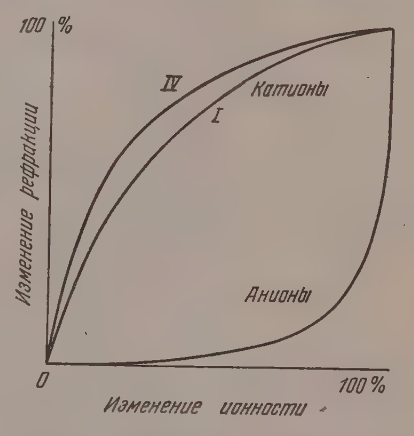
В этой таблице наибольшего внимания заслуживают два обстоятельства. Во-первых, большие абсолютные значения рефракций водородных

вязей в роданиде аммония и ферроцианидах калия и аммония, которые бусловлены избыточным отрицательным зарядом на азоте [4]. Во-вторых, резкое уменьшение рефракции водородной связи с азотом цианидного комплекса при увеличении валентности центрального атома: 0,24 *см*^{3} при Fe^{2+} и 0,10 *см*^{3} при Fe^{3+}, которое обусловлено уменьшением эффективных отрицательных зарядов на аддендах. Интересно также, что ион аммония и вода дают одинаковые по величине их рефракций водородные связи ипа XH...N, аналогично тому, как это было в случае связи с кислородом.

Таким образом и на примерах связи с азотом подтверждается зависимость рефракций водородной связи от полярности атомов. Отюда можно сделать общий вывод, что рефракции водородных связей неорганических соединениях закономерно (симбатно) изменяются по мере изменения энергий этих связей. Это позволяет использовать рефрактометрию для количественного изучения водородной связи в неорганических веществах.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Рефракцию водородной связи в органических веществах мы будем определять таким же путем, что и объемный инкремент [1], т. е. путем сравнения молярных рефракций соседних членов гомологических рядов. Очевидно, что разница рефракций между первым и вторым членом ряда будет отличаться от обычного значения рефракций гомологической разницы при наличии у первого члена водородной связи. Сопоставлением этих двух величин можно выявить рефракцию такой связи. Однако при этом надо учесть изменение рефракции от изменения характера связи, происходящего при переходе к первому члену ряда. Учет этого изменения можно произвести по данным работы Бацанова [13], где приведены кривые изменения рефракции атомов по мере их ионизации.



Изменение рефракции с изменением характера связи

На рисунке воспроизведены кривые изменений рефакций электроположительных элементов I и IV групп («катионы») и электроотрицательных элементов («анионы»). Последняя кривая вычерчена по данным табл. 5, в которой выписаны объемы (кубы радиусов) атомов хлора и брома по мере приобретения последними отрицательного заряда (через 10%).

На основании изучения многих физических свойств известно, что в анилине отсутствует сколько-нибудь заметные водородные связи. В табл. 6 сопоставлены молярные рефракции анилина и его производных, рассчитанные на $\lambda=\infty$ методом Вульфа по наиболее надежным экспериментальным данным.

Из таблицы видно, что по мере замещения атома водорода при азоте на метильную группу рефракция CH_2-группы повышается в среднем на 0,22 *см*^{3} по сравнению со стандартным значением — 4,58 *см*^{3}.

Вычитая из рефракции $R - NH - CH_3$, где R — радикал, рефракцию $R - NH_2$, необходимо принять во внимание различие рефракции атома водорода, связанного с азотом, от атома, соединенного с углеродом. Если в первом разница электроотрицательностей (X) равняется 0,9 и связь на 18% полярна, то во втором случае X = 0,4, и полярность связи равняется 4% [10]. Из кривой зависимости атомных рефракций элемен-

Таблица 5

% ионности	Cl		Br		Среднее Δ%
	r^3	Δ%	r^3	Δ%	
0	1,000	0,7	1,482	0,3	0,5
10	1,112	0,9	1,647	0,3	0,6
20	1,249	1,1	1,847	0,4	0,7
30	1,428	1,4	2,107	0,5	1,0
40	1,656	1,9	2,449	0,7	1,3
50	1,963	2,8	2,918	1,1	2,0
60	2,406	4,2	3,603	1,7	3,0
70	3,070	7,5	4,725	3,2	5,3
80	4,275	16,2	6,859	8,5	12,3
90	6,859	63,1	12,46	83,4	73,3
100	16,90		67,67		

тов I группы от полярности связи следует, что рефракция водорода, связанного с азотом, будет на 0,31 *см*³ меньше, чем водорода метильной группы. Помимо водорода нужно учесть также изменение рефракции углерода, который в $R—NH—CH_3$ имеет связь C—N, отличаясь этим от углерода в обычной гомологической разнице.

Таблица 6

Соединение	R_∞	ΔR_{CH_2}
$C_6H_5—NH_2$	29,22 [14]	
$C_6H_5—NHCH_3$	34,04 [14]	4,82
$C_6H_5—NHC_2H_5$	38,65 [14]	4,61
$C_6H_5—NH—NH_2$	32,56 [15]	
$C_6H_5—NCH_3—NH_2$	37,35 [15]	4,79
$C_6H_5—NC_2H_5—NH_2$	41,93 [15]	4,58
$C_6H_5—NHCH_3$	34,03 [14]	
$C_6H_5—N(CH_3)_2$	38,84 [14]	4,81
$C_6H_5—N(C_2H_5)_2$	47,96 [14]	4,56

Полярность этой связи 6% [10]. Поскольку атомная рефракция углерода 2,08 *см*³, и при полной ионизации одной связи происходит уменьшение в 0,52 *см*³ [13], ионизация одной связи углерода на 6% соответствует уменьшению рефракции на 0,13 *см*³. Изменением рефракции азота можно пренебречь, так как изменению полярности на 12% (при смене связи N—H на N—C) при приобретении атомом отрицательного заряда соответствует почти горизонтальный отрезок кривой $R_{\text{аниона}} = f$ (% ионности).

Таблица 7

Соединение	R_∞	ΔR_{CH_2}
C_2H_5SH	18,61 [16]	4,57
$(C_2H_5)_2S$	27,75 [16]	

Таким образом из-за изменения характера связи при переходе от первого ко второму члену гомологического ряда $R—NH—R_1$ происходит увеличение рефракции на 0,31—0,13=0,18 *см*³. Опыт дает значение 0,22 *см*³. Следовательно, изменение молярной рефракции (в пределах ошибки опыта) обусловлено лишь изменением полярности связи, а не образованием новых водородных связей.

Приведенный выше метод расчета можно проверить также на некоторых сернистых соединениях, где отсутствуют водородные связи, причем сера имеет ту же электроотрицательность, что и углерод, и потому здесь не должно быть никакого изменения рефракции из-за изменения характера связи. В табл. 7 приведены соответствующие данные.

Из таблицы видно, что разница рефракций в случае жирных тиосоединений совпадает с обычным значением рефракции гомологической разницы. Отсюда можно сделать вывод, что в отсутствие водородных связей изменение рефракций при переходе от одного члена гомологического ряда к другому зависит только от изменения характера связи между атомами.

Таблица 8

Соединение	R_{∞}	ΔR_{CH_2}	$R_{NH...N}$
$NH_2—NH_2$	8,72 [17]		0,08
		4,72	
$N(CH_3)_2—NH_2$	18,18*		
$CH_3—CH(NH_2)—CH_2CN$	23,14 [18]		0,14
		4,66	
$CH_3—CH(N(CH_3))—CH_2CN$	32,46 [18]		

* По данным таблиц Ландольта — Бернштейна.

Таблица 9

Соединение	R_{∞}	ΔR_{CH_2}	$R_{NH...N}$
N, N—H	18,24 [19]		0,28
		4,43	
N, N—CH_3	22,67 [19]		
		4,49	
CH_3—, N, N—CH_3	27,03 [19]		
CH_3—, N, N—C_2H_5	31,52 [19]		
N, N—H	18,13 [20]		0,47
		4,22	
N, N—CH_3	22,35 [20]		
		4,47	
N, N—C_3H_7	31,29 [20]		

Для определения рефракции связи NH...X достаточно вычесть разницу молярных рефракций первых и вторых членов соответствующих гомологических рядов (ΔR) из значения разницы рефракций последующих членов ряда (если данных по ним нет, то со стандартным значением $R_{CH_2} = 4{,}58$ *см*^{3}) и затем прибавить к разности $R_{CH_2} - \Delta R$ экспериментально найденную поправку на изменение характера связи (0,22 *см*^{3}).

В табл. 8 приведены данные для аминов жирного ряда.

Сопоставляя данные этой таблицы с табл. 6, можно сделать вывод, что рефракция водородной связи NH. .N зависит от основности азота. Так, фенилгидразин — более слабое основание, чем гидразин, и соответственно этому рефракция водородной связи в первом случае равна нулю (табл. 6), а во втором — 0,08 *см*³.

Таблица 10

Соединение	R_{∞}	ΔR_{CH_2}	$R_{NH...O}$
$HC(=O)NH_2$	10,29 [21]	4,56	0,24
$HC(=O)NHCH_3$	14,85 [21]		
$HC(=O)NHCH_3$	14,85 [21]	4,55	0,25
$HC(=O)N(CH_3)_2$	19,40 [21]		
$CH_3C(=O)NHC_2H_5$	23,84 [21]	4,31	0,39
$CH_3C(=O)N(C_2H_5)$	32,70 [21]		

В табл. 9 приведены рефракции гетероциклических соединений. Водородные связи в них имеют довольно большие значения рефракций, что также связано со значительным эффективным отрицательным зарядом на атоме азота. Последнее обстоятельство следует из того факта, что атом азота в имидазоле имеет очень высокую основность.

В табл. 10 вычислены рефракции водородной связи типа NH...O.

Из таблицы следует, что в ацетамиде рефракция водородной связи больше, чем в формамиде. Это находится в соответствии с фактом значительно большего повышения температур плавления и кипения ацетамида, чем можно было бы ожидать при простом увеличении молекулярного веса.

Таблица 11

Соединение	R_{∞}	ΔR_{CH_2}	$R_{OH...O}$
HOH	3,66	4,40	0,21
CH_3OH	8,06	4,42	
C_2H_5OH	12,48		

Для определения рефракции водородной связи OH...O необходимо провести соответствующий расчет изменения рефракций атомов при изменении характера связи.

При переходе от метилового эфира к первому члену ряда — спирту или кислоте — происходит уменьшение молярной рефракции на 0,23 *см*³ из-за изменения полярности связей атомов водорода, кислорода и углерода (расчет производился так же, как и для азотосодержащих соединений).

Однако при этом расчете не учитывается индуктивный эффект, т. е. предполагается одинаковая полярность связи в гидроксиле спирта и кислоты, а также в простых и сложных эфирах. Это безусловно не является правильным, но учесть индуктивное влияние в настоящее время невозможно. Влияние такой погрешности в расчете на результат опыта можно оценить следующим путем.

В гомологическом ряду спиртов H_2O можно считать первым членом ряда и применить к ней указанный прием. В табл. 12 помещены соответствующие цифры и расчеты по данным таблиц Ландольта — Бернштейна

Если этот результат сопоставить с данными табл. 1, то видно, что приведенный выше метод расчета дает в данном случае завышенное на 0,1 *см*^{3} значение. Таким образом неучет индуктивного влияния атомов не отражается в данном случае существенным образом на точности результатов.

В табл. 12 приведены рефрактометрические данные для спиртов и простых эфиров, заимствованные из работы Карвонена [22].

Таблица 12

Соединение	R_∞	ΔR_{CH_2}	$R_{OH...O}$
C_3H_7OH	17,07	4,73	0,11
$C_3H_7OCH_3$	21,80	4,65	
$C_3H_7OC_2H_5$	26,45		
$OHCH_2CH_2OH$	14,16	4,62	0,20
$OHCH_2CH_2OCH_3$	18,77	4,63	
$OHCH_2CH_2OC_2H_5$	23,40		
$ClCH_2CH_2OH$	17,36	4,60	0,27
$ClCH_2CH_2OCH_3$	21,96	4,68	
$ClCH_2CH_2OC_2H_5$	26,64		

Из таблицы видно, что введение в спирт электрофильных групп (OH, Cl) повышает рефракцию водородной связи. В соответствии с этим фактом находится повышение температур кипения спиртов при введении в их скелет электрофильных групп, по сравнению с аддитивно вычисленными значениями.

В табл. 13 приведены рефракции кислот и их эфиров. Рефракции кислот и их эфиров состава C_1—C_5 рассчитаны по данным таблиц Ландольта-Бернштейна, рефракции бутановой кислоты и ее производных взяты из работы Шайнберга [23].

Таблица 13

Соединение	R_∞	ΔR_{CH_2}	$R_{OH...O}$
$HCOOH$	8,37	4,38	0,41
$HCOOCH_3$	12,75	4,60	
$HCOOC_2H_5$	17,35		
CH_3COOH	12,75	4,42	0,34
CH_3COOCH_3	17,17	4,57	
$CH_3COOC_2H_5$	21,74		
C_2H_5COOH	17,16	4,50	0,28
$C_2H_5COOCH_3$	21,66	4,59	
$C_2H_5COOC_2H_5$	26,25		
C_3H_7COOH	21,65	4,61	0,17
$C_3H_7COOCH_3$	26,26	4,59	
$C_3H_7COO_2H_5$	30,85		
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	26,35	4,60	0,24
$ClCH_2CH_2CH_2COOCH_3$	30,95	4,65	
$ClCH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$	35,60		
$CH_2CHClCH_2COOH$	26,59	4,47	0,31
$CH_2CHClCH_2COOCH_3$	31,06	4,59	
$CH_2CHClCH_2COOC_2H_5$	35,65		
$CH_2CH_2CHClCOOH$	26,76	4,33	0,49
$CH_2CH_2CHClCOOCH_3$	31,09	4,63	
$CH_2CH_2CHClCOOC_2H_5$	35,72		

Данные таблицы указывают, что рефракция водородной связи в жирных кислотах уменьшается по мере роста углеродного склета молекулы. Представляет интерес также влияние хлора на рефракцию водородной связи в кислотах. Введение хлора в γ-положении в бутановую кислоту, повышает рефракцию OH...O связи от 0,17 до 0,24 *см*^{3}.

По мере приближения галогена к карбоксильной группе рефракция водородной связи увеличивается до 0,49 *см*^{3}. Аналогичное явление имело место и в случае спиртов, как было указано выше.

Таким образом различие молекулярных рефракций изомерных хлорзамещенных спиртов и кислот в зависимости от положения галогена в цепи, отмеченное нами раньше [24], обусловлено водородными связями в этих веществах.

До сих пор мы исследовали межмолекулярные водородные связи. Рефрактометрические данные по фенолам позволяют изучить и некоторые виды внутримолекулярной водородной связи. Различие последних удобно производить по молекулярным объемам [1].

В табл 14 определены рефракции внутримолекулярных связей типа OH...O по данным Ауверса [25]. В качестве исходной величины для сравнения взято стандартне значение $R_{CH_2} = 4{,}58$ *см*^{3}.

Таблица 14

Соединение	R_∞	ΔR_{CH_2}	$R_{OH..O}$
OH; C=O; H	32,52		0,41
		4,36	
OCH_3; C=O; H	36,74		
OH; C=O; CH_3	36,78		0,14
		4,63	
OCH_3; C=O; CH_2	41,41		
OH; CH_3; C=O; OC_2H_5	45,80		0,19
		4,58	
OCH_3; CH_3; C=O; OC_2H_5	50,38		
OH; C=O; OCH_3	38,19		0,16
		4,61	
OCH_3; C=O; OCH_3	42,80		

Приведенные данные показывают, что рефракции внутримолекулярных водородных связей имеют тот же порядок величин, что и у межмолеку

трных связей. Увеличение алифатической части молекулы в общем сни-
ает величину рефракции водородной связи.

Приведенные значения рефракций водородных связей в органических
единениях для каждого класса веществ изменяются симбатно измене-
иям энергий этих связей, как это можно себе представить на основании
к физико-химических свойств. Поэтому определенные нами величины
фракций имеют объективное значение. Неточности расчета рефракций,
оисходящие главным образом от неучета индуктивного влияния атомов,
дут больше всего сказываться при сравнении рефракций водородных
язей веществ разных классов. Однако общий характер изменения рефрак-
й связей и здесь совпадает с характером изменений их энергий.

Известно, что энергии водородных связей в кислотах порядка 8 *ккал*,
в спиртах и фенолах порядка 5—6 *ккал* [26]. Сравнение данных табл. 12
13 показывает, что и рефракции водородных связей в кислотах соответ-
венно в полтора - два раза больше, чем в спиртах. Водородные связи
па NH...N в аминах имеют энергии 1—3 *ккал*, тогда как энергия связи
H...O в воде равняется ~5 *ккал* [6]. Соответственно этому рефракция
дородной связи в воде (0,12 *см*³ по табл. 1, 0,21 *см*³ по табл. 2) в среднем
два раза больше, чем в гидразине (0,08 *см*³, табл. 8).

Эти примеры показывают, что и сравнение инкрементов рефракций,
рактеризующих связи различных типов, не приводит к противоречию
энергетическими характеристиками водородных связей. Следовательно,
и помощи рефрактометрии можно не только обнаруживать водород-
е связи, но и получать сведения об их энергиях.

Следует сказать, что описанный в настоящей статье метод определения
фракций водородных связей не является единственным. Куран и Палер-
ти [27] предложили вычислять рефракции двузамещенных бензолов по
рмуле $R_d = R_{m_1} + R_{m_2} - R_b$, где R_d и R_m — рефракции ди- и монозаме-
нных бензолов и R_b — рефракция самого бензола. Экзальтацию реф-
кции, полученную по этой формуле для о-гидроксиацетофенона и о-гид-
ксиальдегида, эти авторы приписали резонансной стабилизации, обус-
вленной образованием водородной связи [28]. Однако при этом не учи-
вались другие возможные причины отклонения рассчитанной величины
экспериментального значения, например стерический фактор, который
йчас может существенно сказываться на рефракциях [29]. Кроме того,
азанные авторы констатировали в некоторых случаях увеличение реф-
кции из-за образования водородных связей при растворении одного
ого же вещества в разных средах. Поскольку при растворении проис-
дит изменение поляризуемости молекул (например, из-за перераспреде-
ния водордных связей), становится очевидной невозможность получе-
я на этом пути сколько-нибудь надежных цифр. В силу этого оба спо-
а расчета рефракций водородных связей в органических соединениях
получили дальнейшего развития и применения.

Развитый в настоящей работе метод, далекий, конечно, от совершен
а, не имеет отмеченных выше принципиальных недостатков и поэтому
жет принести пользу при изучении водородной связи в органических
ществах.

ВЫВОДЫ

1. Образование водородных связей в неорганических соединениях
ышает рефракцию от 0,04 до 0,24 *см*³ на каждую связь.
2. Образование водородных связей в органических веществах увели-
ает рефракцию от 0,08 до 0,49 *см*³ на каждую связь.
3. Величины инкрементов рефракции водородных связей изменяются
батно их силам.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов, В. П. Пахомов, Журн. физ. химии, 30, 142, 1956.
2. С. С. Бацанов. Вестн. Моск. ун-та, № 9, 95, 1954.
3. С. С. Бацанов, А. С. Сонин, Кристалл., 1, 321, 1956.
4. С. С. Бацанов, Кристалл., 1, 328, 1956.
5. J. Bernall, R. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
6. P. Hölemann, Zs. phys. Chem., B32,353, 1936.
7. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Вестн. Моск. ун-та, № 10, 87, 1954.
8. A. Tutton, Zs. Kryst., 52, 452, 1913.
9. C. Soret, Zs. Kryst., 11, 199, 1886.
10. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
11. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, 25, 1086, 1955.
12. K. Fajans, O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.
13. С. С. Бацанов, Журн. физ. химии, 30, 2640, 1956.
14. J. Brühl, Zs. phys. Chem., 16, 216, 1895.
15. K. Auwers, Ann., 437, 82, 1924.
16. R. Nasini. Ber., 15, 2882, 1882.
17. L. Barric, G. Drake, Journ. Amer. Chem. Soc. 58, 160, 1936.
18. P. Bruyants, Bl. Soc., chim. Belg., 32, 257, 1923.
19. K. Auwers, W. Kohlhaas, Ann., 437, 48, 1924.
20. Б. В. Иоффе, Журн. общ. химии, 25, 902, 1955.
21. K. Auwers, Zs. phys. Chem., 122, 248, 1926.
22. A. Karvonen, Ann. Acad. Sci. Fenn. A10, 1, 1916.
23. E. Schjanberg, Zs. phys. Chem. A172 197, 1935.
24. С. С. Бацанов, В. П. Пахомов, Вестн. Моск. ун-та, № 10, 83, 1954.
25. K. Auwers, Ann., 408, 246, 1915.
26. J. Robertson. Organic crystals and molecules «Ithaca», 1953.
27. C. Curan, F. Palermiti, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3733, 1951.
28. F. Palermiti, C. Curan, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3527, 1948.
29. С. С. Бацанов, В. П. Пахомов, Вестн. Моск. ун-та, № 2, 65, 1956.

NEW QUANTITATIVE METHODS OF INVESTIGATING THE HYDROGEN BOND

II. MOLAR REFRACTIONS

S. S. Batsanov* and *V. I. Pakhomov (Moskow)

Summary

By comparing the molar refractions of substances similar in composition and structu[re] but differing by the presence of hydrogen bonds, the refractivities of various types [of] hydrogen bonds were determined.

It was found that:

1) The formation of hydrogen bonds in inorganic compounds increases the refract[ion] from 0.04 to 0.24 cm³ for each bond.

2) The formation of hydrogen bonds in organic compounds increases the refract[ion] from 0.08 to 0.49 cm³ for each bond.

3) The values of the refraction increments of the hydrogen bonds parallel bond energies.

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А. А. Клочихин, П. Г. Маслов

Теоретический расчет процессов горения имеет важное значение в тех-ике. Он находит применение при оценке влияния состава исходной смеси а те или иные характеристики процессов [1—3] для расчета технических арактеристик двигателей [4—6] и решения тех или иных задач в метал-ургии [7], в сварочном деле и т. д.

Известны различные методы расчета процессов горения [8—12]. По уществу все они исходят из предположения, что процесс горения проте-ает адиабатически и может быть разбит на три стадии: 1) смесь сгорает ри начальной температуре T_0 и давлении p_0, выделяя некоторое количе-тво энергии Δ; 2) продукты сгорания в той или иной степени диссоци-руют, на что расходуется некоторая доля $\Delta_{дисс}$ выделенной энергии; при том степени превращения определяются при конечной искомой темпера-уре T и давлении p (или объеме V); 3) конечная равновесная смесь нагре-ается от исходной T_0 до конечной искомой температуры T, на что тра-ится оставшаяся доля выделенной при горении энергии, т. е. часть $\Delta_{нагр.} =$ $\Delta - \Delta_{дисс}$. Естественно, что в процессе горения выполняется как закон со-ранения энергии, так и закон сохранения вещества [8, 9]. В основном етоды расчета процессов горения отличаются друг от друга способом ре-ения соответствующих систем уравнений [8—12].

В работе [12] нами рассмотрен метод расчета процессов горения смесей, одержащих углерод, водород и кислород.

В настоящей статье предлагается метод расчета процессов горения водо-одно-кислородных смесей при избытке водорода, могущих содержать, роме того, некоторые инертные газы и пары воды.

Пусть смесь, состоящая из n_1 молей водорода и n_2 молей кислорода $n_1 > 2n_2$), содержащая, кроме того, n_0 молей паров воды (влажная смесь) n'_0 молей инертного газа, сгорает при постоянном объеме в закрытом осуде с центральным зажиганием. Начальную температуру и давление бозначим через T_0 и p_0 соответственно, общее количество молей в смеси о сгорания через Σ'. Как и обычно, процесс горения считаем адиабатиче-ким.

В конце первой стадии горения смесь, очевидно, будет содержать $2n_2 +$ n_0 молей воды, $n_1 - 2n_2$ молей несгоревшего водорода и n'_0 молей инерт-ого газа. Продукты сгорания за счет выделенной энергии Δ не только агреваются до весьма высокой температуры T, но частично диссоциируют. Возможными реакциями диссоциации воды H_2O, вообще говоря, будут

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + {}^1/_2 O_2, \qquad K_1 = p_{H_2}(p_{O_2})^{0,5}/p_{H_2O}; \qquad (1)$$

$$H_2O \rightleftarrows OH + {}^1/_2 H_2, \qquad K_2 = p_{OH}(p_{H_2})^{0,5}/p_{H_2O}; \qquad (2)$$

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + O, \qquad K_3 = p_{H_2}p_O/p_{H_2O}; \qquad (3)$$

$$H_2O \rightleftarrows 2H + {}^1/_2 O_2, \qquad K_4 = p^2_H(p_{O_2})^{0,5}/p_{H_2O}; \qquad (4)$$

$$H_2O \rightleftarrows OH + O, \qquad K_5 = p_{OH}p_O/p_{H_2O}; \qquad (5)$$

$$H_2O \rightleftarrows 2H + O, \qquad K_6 = p^2_H p_O/p_{H_2O}; \qquad (6)$$

$$H_2O + {}^1/_2 O_2 \rightleftarrows 2OH, \qquad K_7 = p^2_{OH}/p_{H_2O}\cdot(p_{O_2})^{0,5}. \qquad (7)$$

Водород и кислород частично диссоциируют по уравнениям:

$$H_2 \rightleftarrows 2H, \qquad K_8 = p_H^2/p_{H_2}, \tag{8}$$

$$O_2 \rightleftarrows 2O, \qquad K_9 = p_O^2/p_{O_2}. \tag{9}$$

Здесь K_i — константы равновесия p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O}, p_O, p_H и p_{OH} — парциальные давления.

Таким образом при двух принимающих участие в горении элементах водорода и кислорода в равновесной смеси присутствуют, кроме инертных газов, H_2O; H_2; O_2; O, OH и H. Однако при избытке водорода в смеси диссоциацией кислорода можно пренебречь. Поэтому в равновесной смеси после сгорания будут содержаться пять компонентов (кроме инертного газа). Отсюда, в нашем случае, для расчета процесса горения из восьми реакций диссоциации, приведенных выше, можно взять лишь три независимые. В качестве последних мы выбираем первую, вторую и восьмую реакции. Как известно [9, 11], константы равновесия других реакций выражаются через K_1, K_2, K_8 по соотношениям:

$$K_4 = K_1 K_8; \quad K_5 = K_2 K_8^{0,5}; \quad K_7 = K_2^2 K_1^{-1}; \quad K_6 = K_9 K_8 . \tag{10}$$

Обозначим через x, y и z степени превращения, т. е. молярные доли воды и водорода, диссоциированные по уравнениям (1), (2) и (8), соответственно. Далее, как и обычно [2—4, 8—10, 12], предполагается, что исходная смесь сгорает, а затем продукты сгорания диссоциируют при начальной температуре T_0 и давлении p_0, между тем как степени превращения x, y, z удовлетворяют условию равновесия конечной смеси при искомой температуре T и давлении p.

Таким образом в конечной равновесной смеси присутствуют:

$$\left.\begin{aligned}
m_{l_1} &= (2n_2 + n_0)(1 - x - y) && \text{молей } H_2O, \\
m_{l_2} &= [(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)(1 - z) && \text{» } H_2 \\
m_{l_3} &= 0{,}5\,(2n_2 + n_0)\,x && \text{» } O_2, \\
m_{l_4} &= (2n_2 + n_0)\,y && \text{» } OH, \\
m_{l_5} &= 2\,[(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)]\,z && \text{» } H.
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Учитывая, что связь между парциальными давлениями p_k и числом молей m_{lk} k-ой компоненты в смеси дается выражением вида

$$p_k = p_0 T m_{lk} / T_0 \Sigma', \tag{12}$$

уравнения (1), (2) и (8) для констант равновесия нетрудно представить в форме:

$$\alpha K_1 = \frac{[(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)]\,(1 - z)}{[2\,(2n_2 + n_0)]^{0,5}} \, \frac{x^{0,5}}{1 - x - y}, \tag{1'}$$

$$\alpha K_2 = \frac{\{[(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)]\,(1 - z)\}^{0,5}}{1 - x - y}\, y, \tag{2'}$$

$$\alpha K_8 = [(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)]\,\frac{4z^2}{1 - z}. \tag{8'}$$

В уравнениях (1′), (2′) и (8′)

$$\alpha = \left(\frac{T_0 \Sigma'}{p_0 T}\right)^{0,5}. \tag{13}$$

Уравнение энергетического баланса

$$\Delta = \Delta_{\text{дисс}} + \Delta_{\text{нагр}} \tag{14}$$

может быть записано более конкретно, а именно:

$$57\,490\cdot 2n_2 = (2n_2+n_0)\,[(57\,490-\Delta_{H_2O}+0{,}5\Delta_{O_2})\,x +$$
$$+(0{,}5\cdot 63\,000-\Delta_{H_2O}+\Delta_{OH})\,y+\Delta_{H_2O}]+[(2n_2+n_0)(x+0{,}5y)+(n_1-2n_2)]\times$$
$$\times[(102817-\Delta_{H_2}+2\Delta_{H})\,z+\Delta_{H_2}]+2{,}5805n'_0(T-T_0). \qquad (15)$$

В уравнении (15) молярная энергия диссоциации по уравнению (1) принята равной 57 490 *кал/моль*, по уравнению (2) — 63 000 *кал/моль*, энергия диссоциации водорода по уравнению (8) принята равной 102 817 *кал/моль*; значения Δ_{H_2O}, Δ_{O_2}, Δ_{OH}, Δ_{H_2} и $\Delta_H = 2{,}5805\,(T-T_0)$ определяются по таблицам [8]. В случае сгорания смесей при постоянном давлении они представляют собой изменения молярных энтальпий и находятся из таблиц [2]. Очевидно, что Δ_{H_2O}, Δ_{O_2} и т. д. являются функциями температуры T.

Принципиально, из четырех уравнений (1′), (2′), (8′) и (15) можно определить четыре неизвестных x, y, z и T и затем при взрывах по выражению

$$p = p_0T\Sigma/T_0\Sigma', \qquad (16)$$

давление взрыва, а при горении в открытых сосудах ($p_0=\text{const}$) по соотношению:

$$V = V_0\,\frac{T}{T_0}\,\frac{\Sigma}{\Sigma'}, \qquad (17)$$

объем пламени [8]; в выражениях (16) и (17) Σ — общее количество молей в конечной равновесной смеси после сгорания, V_0— начальный объем, занимаемый еще несгоревшей смесью. Однако практически решить систему из четырех и часто из большего числа нелинейных уравнений не представляется возможным. Существующие методы расчета процессов горения отличаются друг от друга главным образом способами нахождения приближенных решений [2, 4, 8, 9—12]. К сожалению, однако, все они связаны с утомительным процессом итерации при решении систем уравнений.

В настоящей работе найдена возможность обойти указанную трудность. Суть дела состоит в том, что в уравнении (2′) пренебрежение слагаемым $(2n_2+n_0)\,(x+0{,}5\,y)$ уменьшает правую часть примерно настолько же, насколько увеличивается ее значение при отбрасывании множителя $(1-z)$; кроме того, можно пренебречь значением x в сравнении с единицей. С учетом этого из уравнения (2′) находим нулевое приближение для y:

$$y_0 \approx \frac{\alpha K_2}{(n_1-2n_2)^{0,5}+\alpha K_2}. \qquad (18)$$

Если теперь в выражении (8′) пренебречь значением x и вместо y подставить его значение y_0, определяемое по формуле (18), то после решения полученного квадратного уравнения нетрудно получить соотношение для определения z, т. е.

$$z = \frac{\{16\alpha^2K_8\,[(2n_2+n_0)\,0{,}5y_0+(n_1-2n_2)]+\alpha^2K_8^2\}^{0,5}-\alpha^2K_8}{8\,[0{,}5\,(2n_2+n_0)\,y_0+[n_1-2n_2)]}. \qquad (19)$$

Зная y_0 и z, из уравнения (2′), находим более точное значение y; при этом

$$y = \frac{\alpha K_2}{\{[0{,}5\,(2n_2+n_0)\,y_0+(n_1-2n_2)]\,(1-z)\}^{0,5}+\alpha K_2}. \qquad (20)$$

Наконец, в уравнении (1′) $x \ll x^{0,5}$; поэтому, пренебрегая x и решая уравнение относительно $x^{0,5}$, приходим к формуле

$$x^{0,5} = \frac{\alpha K_1\,[2\,(2n_2+n_0)]^{0,5}\,(1-y)}{[0{,}5\,(2n_2+n_0)\,y+(n_1-2n_2)]\,(1-z)};$$

отсюда

$$x = \frac{\alpha^2 K_1^2 [2(2n_2 + n_0)](1-y)^2}{\{[0{,}5(2n_2 + n_0)\,y + (n_1 - 2n_2)](1-z)\}^2}. \tag{21}$$

При заданных температуре T, константах равновесия K_1, K_2, K_8 и известном составе исходной смеси совокупность формул (18)—(21) дает возможность определять степени превращения x, y, z с высокой степенью точности без решения системы уравнений (1′), (2′) и (8′). Это существенно упрощает весь расчет процессов сгорания.

Для этой цели задают предполагаемую температуру сгорания (пусть $T = T_1$); берут из таблиц [8; 9; 12] соответствующие величины для K_1, K_2 и K_8; по формулам (18)—(21) определяют x, y, z и подставляют их в уравнение (15). Если равенство выполняется достаточно хорошо, то T_1 — искомая температура, а x, y, z — искомые степени превращения; если же окажется, что левая часть равенства (15) будет больше правой, то искомая температура лежит выше T_1. В таком случае берут для T новое значение $T_2 > T_1$, например, $T_2 = T_1 + 100$, и все вычисления повторяют еще раз; если же левая часть равенства (15) окажется меньше правой, то это означает, что искомая температура $T < T_1$, и тогда берут $T_2 < T_1$. Затем поступают так, как это описано в [2] и в [8—11].

Для иллюстрации рассмотрим пример, приведенный в [8].

В бомбе с центральным зажиганием сгорает смесь, состоящая из $n_1 = 1{,}297$ молей водорода, $n_2 = 0{,}5$ молей кислорода, $n'_0 = 7{,}23$ молей аргона и $n_0 = 0{,}169$ молей паров воды. Начальная температура смеси $T_0 = 291°$ K, давление $p_0 = 760$ *мм* рт. ст. Рассчитать процесс взрыва смеси.

Принимая во внимание [8], для искомой температуры T сразу выбираем значение $T = 2020°$ K, при котором (см. таблицы в [8]) $K_1 = 0{,}00040$; $K_2 = 0{,}000417$ и $K_8 = 0{,}000006$. Затем по формулам (13), (18)—(21) определяем α, x, y, z; при этом $\alpha = 0{,}041958$; $x = 0{,}7 \cdot 10^{-9}$, $y = 0{,}0000236$; $z = 0{,}000121$. Подставляя x, y, z, а также значения Δ_{H_2O}, Δ_{H_2}, Δ_{O_2}, Δ_{OH}, найденные по [8], убеждаемся в справедливости равенства (15). Это свидетельствует о том, что $T = 2020°$ K — искомая температура сгорания, а x, y, z — искомые степени превращения H_2O и H_2. На основании вычисленных значений x, y, z при помощи выражения (11) легко находится состав конечной равновесной смеси после взрыва, а по соотношению (16) — давление взрыва; расчет дает, что $p = 4964$ *мм* рт. ст.

Итак, опытное значение давления взрыва по [8] будет 5015 *мм* рт. ст., а рассчитанное нами равно 4964 *мм* рт. ст.; опытная температура взрыва по [8] 2041° K, расчетная 2020° K. Такое совпадение можно считать удовлетворительным.

При взрыве смеси, состоящей из $n_1 = 3{,}924$ молей H_2, $n_2 = 0{,}5$ моля O_2 и $n_0 = 0{,}111$ моля H_2O, при начальных условиях: $T_0 = 291°$ K, $p_0 = 760$ *мм* рт.ст., наш расчет дал искомую температуру взрыва $T = 2488°$ K и давление $p = 5781$ *мм* рт. ст.; опытные же величины [8] равны 2419° K и $p = 5625$ *мм* рт. ст. Как видно, и в этом случае согласие удовлетворительное.

Существенно обратить внимание на то, что степень превращения y для H_2O по уравнению (2) с образованием гидроксильной группы OH много больше, чем степень превращения ее по уравнению (1) с образованием O_2 и H_2, т. е. $x \ll y$. Это соответствует сравнительно большому содержанию свободного гидроксила OH в конечной равновесной смеси, что находится в согласии с выводами В. Н. Кондратьева [13], вытекающими из опыта.

Пусть при расчете процессов взрыва с избытком водорода необходимо учесть степень превращения t кислорода по уравнению (9); тогда в соотношении (11) число молей кислорода в конечной равновесной смеси будет иным, а именно: $m_{l_3} = 0{,}5\,(2n_2 \perp n_0))x(1-t)$; кроме того, в смеси присут

твует шестой компонент — атомарный кислород в количестве $m_{l_6} = (2n_2 + n_0)xt$ молей. Вследствие этого уравнение (1′) заменится более сложным, е.

$$\alpha K_1 = \frac{[(2n_2 + n_0)(x + 0{,}5y) + (n_1 - 2n_2)](1 - z)[x(1 - t)]^{0,5}}{[2(2n_2 + n_0)]^{0,5}(1 - x - y)} . \qquad (1'')$$

Уравнения же (2′) и (8′), как легко убедиться, не претерпевают зменений. Однако появляется четвертое уравнение, вытекающее из соотошения (9), а именно

$$\alpha^2 K_9 = (2n_2 + n_0)\, x \frac{t^2}{1 - t} . \qquad (9')$$

В этом более общем случае остаются в силе формулы (18) — (20) для пределения y_0, y и z: формула (21) для определения x' заменяется более сложной. Для нахождения x' и t надо решить совместно уравнения (1″) и (9′), считая y и z уже известными из соотношений (18) — (20). Это дает для t и x' формулы:

$$t = \frac{\alpha^2 K_9 - [\alpha^2 K_9 (2n_2 + n_0) L]^{0,5}}{\alpha^2 K_9 - (2n_2 + n_0) L} > 0,$$

$$x' = \frac{L}{1 - t} > 0, \qquad (22)$$

где

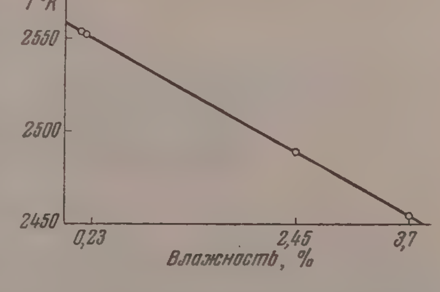
$$L = \frac{\alpha^2 K_1^2 [2(2n_2 + n_0)](1 - y)^2}{\{[(2n_2 + n_0)\, 0{,}5y + (n_1 - 2n_2)](1 - z)\}^2} ;$$

следовательно, L равно значению x, найденному без учета диссоциации кислорода.

Предлагаемый метод расчета процессов взрывов водородно-кислородных смесей с избытком водорода отличается от известных методов тем, что пользование им существенно сокращает весь процесс расчета.

В заключение мы исследовали зависимость температуры взрыва водородно-кислородных смесей о влажности смеси. Для смеси, содержащей $n_1 = 3{,}924$ моля H_2, $n_2 = 0{,}5$ моля O_2, но имеющей различную влажность n_0, результаты расчетов приведены в таблице. Зависимость температуры взрыва от влажности по данным таблицы изображена на рисунке. Как видно на рисунке, нанесенные точки с большой точностью ложатся на прямую. Таким образом зависимость $T = f(n_0)$ может быть выражена в линейной форме

$$T = a - b(n_0) \qquad (23)$$



Заметим, что на рисунке по оси абсцисс отложена влажность в процентах. Это позволяет сделать, по крайней мере, приближенно следующий вывод: зная температуру взрыва водородно-кислородной смеси с избытком водорода для двух значений влажности, по графику или аналитически по формуле типа (23) легко определить температуру взрыва смеси того же состава при любых ее других влажностях.

Смесь: $n_1 = 3{,}924$ моля H_2; $n_2 = 0{,}5$ моля O_2

Число молей H_2O	Влажность n_e в %	T, °K	T_0, °K	Σ'
0,000	0,00	2559	291	4,424
0,008	0,18	2553	291	4,432
0,010	0,23	2551	291	4,434
0,111	2,4	2488	291	4,535
0,170	3,7	2455	291	4,594

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод расчета процессов взрыва водородно-кислородных смесей с избытком водорода, отличающийся от других [2, 4, 8—11] значительной простотой всех вычислений.

2. Обнаружено, что зависимость температуры взрыва данной смеси от влажности приближенно является линейной.

Поступила
18.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. B. W. Fenning a. A. C. Whiffen, Phil. Trans. Roy. Soc., **238(A)**, 149, 1939.
2. Р. Веннер, Термохимические расчеты, ИИЛ, М., 1950.
3. «Химия двигателя», Сборник № 1, Химические основы работы двигателя, ИИЛ, М., 1948.
4. А. П. Ваничев, Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур, Бюро новой техники, М., 1947.
5. Hottel, Eberhardt, Chem. Rev., **21**, 438, 1937.
6. V. N. Huff, S. Gordon, V. E. Morrell, General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions. NACA, Report, 1037, 1951.
7. Ф. Н. Пирский и М. М. Карнаухов, Расчеты процессов горения, 1929.
8. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, М., 1948.
9. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высокой температуре, Бюро новой техники, М., 1947.
10. В. Иост, Взрывы и горение в газах, ИИЛ, М., 1952.
11. H. Zeise, Feuerungstechnik, **26**, 5, 9, 278, 1938.
12. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, **29**, 62, 1955.
13. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ОНТИ, М., 1939.

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE BURNING PROCESS OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES

A. Klochikhin and *P. G. Maslov (Moskow)*

Summary

In the report a method is proposed for calculating the burning process of hydrogen-oxygen mixtures containing excess hydrogen and, moreover, possibly some inert gases. In comparison with the existing methods this one is considerably simpler. At low temperatures, besides the inert gases the reaction products contain water vapor, H_2 and O_2. At sufficiently high temperatures these components partially dissociate. It is assumed that the equations for the dissociation are:

$$1)\ H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2}O_2;\quad 2)\ H_2O \rightleftarrows OH + \frac{1}{2}H_2;\quad 3)\ H_2 \rightleftarrows 2H \quad \text{и} \quad 4)\ O_2 \rightleftarrows 2O \qquad (1)$$

the degree of conversion being expressed in x, y, z and t. The latter as shown in the report are easily determined from the equations:

$$y_0 = \alpha K_2 / (n_1 - 2n_2)^{0,5} + \alpha K_2] \quad (2)$$

$$z = [\{16\alpha^2 K_8 [(2n_2 + n) 0,5 y_0 + (n_1 - 2n_2] + \alpha^2 K_8^2\}^{0,5} -$$

$$- \alpha K_8] / 8 [0,5 (2n_2 + n_0) y_0 + (n_1 - 2n_2)] \quad (3)$$

$$y = \alpha K_2 / (\{[0,5 (2n_2 + n_0) y_0 + (n_1 - 2n_2)] (1 - z)\}^{0,5} + \alpha K_2) \quad (4)$$

$$L = x' = \alpha^2 K_1^2 [2 (2n_2 + n_0)] (1 - y)^2 / \{[2n_2 + n_0) 0,5 y + (n_1 - 2n_2)] (1 - z)\}^2 \quad (5)$$

$$t = \{- [\alpha^2 K_9 (2n_2 + n_0) L]^{0,5} + \alpha^2 K_9\} / [\alpha^2 K_9 - (2n_2 + n_0) L] > 0 \quad (6)$$

$$x' = L / (1 - t) \quad (7)$$

In the equations (2) to (7) n_1, n_2, n_0 are the numbers of moles of H_2, O_2 and H_2O in the initial mixture; K_1, K_2, K_3, K_8 and K_9 are the equilibrium constants corresponding to equations 1), 2), 3) and 4), respectively, in (1); $\alpha = [T_0 \Sigma' / T p_0]^{0,5}$ where T_0 and T are the beginning and unknown temperatures; p and p_0 are the initial and final explosion pressures; Σ' and Σ are the total number of moles in the mixture before and after combustion. Assuming the most probable burning temperature T the degree of conversion of x, y, z, and t and consequently the equilibrium composition are obtained from the equations (2)—(7), the compestion being checked ass ording to the well known equation for the energy balance. After determination of the composition the pressure p or volume V is found. The applicability of the method is illustrated by examples. It has been noted that the explosion temperature depends practically linearly upon the humidity of the mixture.

К ВОПРОСУ О ПОНЯТИИ «ОБЛАСТИ МИГРАЦИИ» В ТЕОРИИ АКТИВНЫХ АНСАМБЛЕЙ

О. М. Полторак

При определении строения центра катализа методом теории активных ансамблей Н. И. Кобозева [1] основной задачей является нахождение закона распределения каталитически активного вещества на поверхности носителя. Н. И. Кобозевым этот вопрос решен при помощи введения представления о замкнутых «областях миграции», ограничивающих свободную диффузию по поверхности адсорбента, что позволило простым путем найти закон распределения, приводящий к результатам, находящимся в согласии с опытными данными по активности адсорбционных катализаторов, и вычислить из этих данных число атомов в активном центре. С кристаллофизической точки зрения подобное представление о строении поверхности адсорбента соответствует учету блочной структуры реальных кристаллов, другим проявлением которой является энергетическая неоднородность их поверхности.

Методы теории активных ансамблей были применены к широкому кругу адсорбционных катализаторов, в которых в качестве носителей применялись ионные кристаллы, аморфные вещества и органические полимеры [2]. Во всех случаях найдено достаточно хорошее согласие опытных данных с предсказаниями теории, полученными в предположении, что вещество, адсорбированное на поверхности носителя, распределено по системе замкнутых «областей миграции». Вместе с тем трудно предполагать, что поверхность всех без исключения адсорбентов, использованных для построения адсорбционных катализаторов, действительно может быть представлена в виде системы замкнутых областей миграции. Это наводит на мысль, что использованный в теории Н. И. Кобозева закон Пуассона для распределения малого количества вещества, адсорбированного на поверхности носителя, выполняется и в случае более общих предположений о свойствах поверхности адсорбента.

В теории активных ансамблей Н. И. Кобозева понятие «области миграции» дальше не уточнялось и использовалось как вспомогательное представление теории. В настоящей статье мы рассмотрим этот вопрос подробнее, так как весьма распространено слишком буквальное толкование «областей миграции», а также имеет распространение неправильное представление о том, что математический аппарат и физические концепции теории активных ансамблей применимы только для изучения адсорбционных катализаторов, поверхность носителей в которых может быть представлена в виде совокупности замкнутых областей миграции, не допускающих ни при каких условиях свободной диффузии по поверхности. В действительности это не так. Ниже будет показано, что закон Пуассона выполняется для адсорбции малого количества вещества на поверхности носителя при самых различных предположениях о свойствах адсорбента. На первый взгляд такое заключение не кажется правдоподобным, так как закон распределения при адсорбции вещества на энергетически неоднородной поверхности носителя рассматривался многими исследователями, и было найдено, что закон Пуассона регулирует только распределение вещества между энергетически эквивалентными центрами, а общее распределение с учетом e-закона по энергии адсорбции в основном будет зависеть от характера энергетической неоднородности поверхности.

Здесь мы хотим обратить внимание на тот факт, что в наиболее интересной для теории активных ансамблей области «достаточно малых»* степеней заполнения решение упомянутой выше задачи, относящейся только к описанию равновесных состояний, не имеет прямого отношения к явлениям, наблюдаемым на опыте, так как время достижения равновесия при адсорбции на энергетически неоднородной поверхности очень сильно растет при уменьшении степени заполнения α, и то, что мы сможем наблюдать в действительности, будет лишь «практически устойчивым» распределением, которое при малых α может необычайно сильно отличаться от равновесного (соответствующего, например, кристаллизации слоя адсорбированного на носителе металла), а последнее не имеет шансов осуществиться за промежутки времени, доступные человеческому опыту. Мы сейчас не рассматриваем свойств сплошных металлических кристаллов, так как в другом месте [3] нами показано, что распределение атомной фазы на их поверхности определяется иными законами.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛОГО КОЛИЧЕСТВА ВЕЩЕСТВА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Основной особенностью адсорбции на энергетически неоднородной поверхности при малых α является то, что рассматриваемое обычно термодинамически равновесное распределение на неоднородной поверхности оказывается практически недостижимым, а устойчивыми будут совершенно иные типы распределения в слое.

Если система рассматривается за промежуток времени $\tau = \Sigma\tau_i$, достаточный для того, чтобы каждая молекула смогла побывать на всех типах центров адсорбции (различающихся по энергии), то наиболее вероятным будет равновесное распределение. Однако при малых заполнениях энергетически неоднородной поверхности молекулы располагаются только на центрах с высокой энергией адсорбции, время пребывания на которых весьма велико. Если через ε^* обозначить энергию адсорбции для центра, среднее время жизни на котором достаточно велико (например, 1 год или 10 лет), то условие «достаточной малости» α можно записать в виде

$$\alpha < \Sigma^* m_i S_i \sigma \equiv \alpha^*, \qquad (1)$$

где α — степень заполнения поверхности адсорбированным веществом; m_i— число центров данного типа на поверхности; S_i— емкость центра или число атомов, которые, адсорбируясь на данном центре, не снижают энергии присоединения, следующего ниже ε^*; α^*— максимальная степень заполнения центров с энергией адсорбции, большей ε^*; σ — площадь адсорбированного атома или молекулы; Σ^* означает, что суммирование проведено по центрам с энергией адсорбции выше ε^*. Все центры с энергией адсорбции ниже ε^* будут пусты, а с энергией выше ε^* будут заполняться совершенно равноправно и независимо от энергии (в отличие от равновесного распределения), так как при попадании на любой из подобных центров атомы за рассматриваемый промежуток времени с заметной вероятностью не могут мигрировать по поверхности и занять энергетически более «выгодные» положения, соответствующие равновесному распределению. Тогда достаточно устойчивым будет заполнение по закону случая L^* центров «практически необратимой адсорбции», где

$$L^* = \Sigma^* m_i. \qquad (2)$$

Подчеркнем, что здесь мы говорим о центрах «практически необратимой адсорбции», ибо при изменении условий, например, повышении температуры, часть из L^* центров перестанет обладать указанными выше свойствами. Это может оказаться существенным для теории спекания катализаторов.

* Понятие «достаточной малости» будет уточнено ниже.

Оценим величину ε^* для обычных адсорбентов. Среднее время жизни τ_i в данном состоянии для атома, адсорбированного на поверхности, если потенциальная кривая имеет вид, представленный на рис. 1, известно из теории твердого тела [4] и имеет вид:

$$\frac{1}{\tau_i} = \nu e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{3}$$

где фактор частоты $\nu = 10^{12}—10^{13}$ сек.$^{-1}$, а ε_i — энергия активации диффузии по поверхности, близкая к энергии адсорбции, если рассматривается переход между центрами с сильно отличающимися значениями ε_i. Однако в случае адсорбентов обычного типа атомы носителя, смежные с центром высокого адсорбционного потенциала, всегда также обладают несколько повышенной адсорбционной способностью, в связи с чем потенциальная кривая перемещения атома по поверхности в действительности имеет вид, представленный на рис. 2. В этом случае среднее время жизни на данном центре при той же общей энергии адсорбции сильно увеличивается, так как при активированной диффузии по поверхности твердого тела в каждом элементарном акте совершается перескок в соседнее положение только на один период решетки (из *1* в *2*, но не в *3*), из которого попасть назад в *1* значительно вероятнее, чем уйти с центра в положение *3* и далее *4* (рис. 2). Эта особенность обусловлена легкостью рассеяния избыточной кинетической энергии в конденсированных системах и уже обсуждалась в литературе (см., например, [4]). Вероятность перехода атома из *1* в *2* равна $\nu e^{-\varepsilon_1/kT}$, а вероятность, попав в положение *2*, перейти в *3*, но не вернуться назад в *1*, составляет $\frac{1}{2}\exp\left\{-\frac{\Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_2'}{kT}\right\}$. Множитель $^1/_2$ учитывает

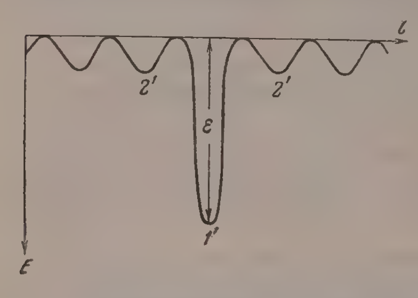


Рис. 1. Идеализированная потенциальная кривая перемещения адсорбированного атома по поверхности твердого тела

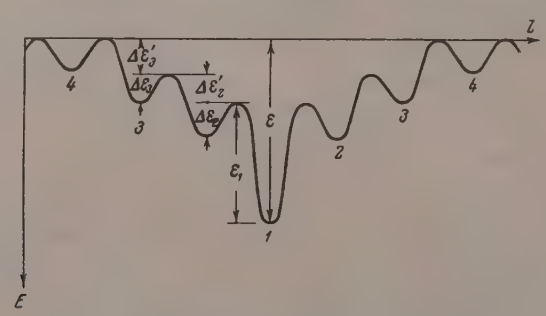


Рис. 2. Потенциальная кривая перемещения атома по поверхности твердого тела

вероятность нужного направления движения, а фактор частоты отсутствует, так как здесь рассматривается вероятность получить энергию $\Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon'_2$ за одно колебание, ибо при получении меньшей энергии (ν «попытках») атом неизбежно попадает назад в положении *1*. Отсюда полная вероятность перехода из положения *1* в *3* равна

$$\frac{1}{2}\nu\exp\left\{-\frac{\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_2'}{kT}\right\}. \tag{4}$$

В общем случае среднее время пребывания в потенциальной яме, изоб- енной на рис. 2, может быть определено по аналогичной формуле:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \nu \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{kT}\right\} \exp\left\{-\sum_2^n \frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}\right\}, \tag{5}$$

n — число дополнительных барьеров, а множитель $\left(\frac{1}{2}\right)^n \exp\left\{-\sum_2^n \frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}\right\}$ словлен необходимостью дважды набирать энергию $\sum_2^n \Delta\varepsilon_i$ из-за ее еяния, обязательного в конденсированной системе после каждого а перемещения на один период решетки.

Например, при наличии трех барьеров по 4000 *кал* (т. е. $\Delta\varepsilon_2 = \Delta\varepsilon_3 = 4000$ *кал*) и общей энергии адсорбции $\varepsilon \sim 25\,000$ *кал*, $T = 400°$ по муле (5) при $\nu = 10^{13}$ сек.$^{-1}$, $\tau \sim 10^8$ сек. (3 года), и таким образом рас- тренные нами центры адсорбции с $\varepsilon > 25\,000$ *кал* в отношении распреде- ия адсорбированного слоя ведут себя практически неразличимо для $\leqslant 400°$.

Следовательно, на поверхности энергетически неоднордного адсорбента ествует некоторое число центров, адсорбирующих практически братимо уже при энергии адсорбции 20—25 *ккал/моль*.

При наличии L^* центров, независимо от энергетических преимуществ новесного распределения (выигрыш энергии при кристаллизации метал- всегда значителен) на носителе при адсорбции малого количества веще- а за измеримый промежуток времени может установиться только не- новесное распределение между «равноправными» L^* центрами, а рав- есное распределение не имеет заметных шансов реализоваться, так ничтожно малы «токи обмена» между различными участками, которые могли привести к равновесию системы.

Величина α^* в общем случае зависит от адсорбируемого вещества, од- о активные адсорбенты для широкого круга веществ часто имеют при- но одинаковое число центров с высокой адсорбционной способностью. ычно величина α^* соответствует тысячным долям полного заполнения ерхности. При увеличении общей степени заполнения выше α^* такое ожение нарушится, и начнет осуществляться равновесное распреде- ие.

Изложенное может также иметь значение при интерпретации диффе- циальных теплот адсорбции при малых α.

[РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА] ПРИ МАЛЫХ α

Понятие «малой» и «большой» степени заполнения поверхности в на- м случае не следует понимать в буквальном смысле слова, так как оно ределяется величиной α^*, характерной для адсорбента и сорбируемого щества. Малыми мы будем называть заполнения, когда

$$\alpha < \alpha^*, \tag{6}$$

на поверхности за измеримый промежуток времени не может осущест- ться равновесное распределение.

Возникает вопрос о виде закона неравновесного распределения. Он еет особенно простой вид при условии (6), если емкость L^* центров S_i ньше интересующей нас величины n, равной числу атомов в активном нтре, и мы рассматриваем систему через промежуток времени t, малый сравнению с τ, определяющимся энергией ε^*. Все эти условия в общем рошо выполняются для модельных катализаторов, изучаемых в теории

активных ансамблей, так как обычно заполнение не превосходит сотой доли монослоя, адсорбенты берутся достаточно активными, и для L^* центров время τ достаточно велико, а величина n редко превосходит 2—3. В этом случае все центры адсорбции, независимо от закона их распределения по энергии, можно разделить всего на два класса: L^* центры «практически необратимой» адсорбции и все остальные, которые в установившемся состоянии все будут пустыми. Тогда распределение N атомов:

$$N = \frac{\alpha}{\sigma} S,$$

между L^* центрами, в среднем равномерно расположенными на поверхности с площадью S, подчиняется в точности тому же закону, что и распределение между энергетически эквивалентными центрами. Последнее является распределением Пуассона и имеет вид:

$$W_n = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} = \frac{(p\alpha)^n e^{-p\alpha}}{n!}, \qquad (7)$$

где W_n — вероятность захвата центром адсорбции n атомов, если в среднем на каждый центр приходится ν атомов

$$\nu = \frac{N}{L^*} = \frac{N}{N_\infty} \frac{N_\infty}{L^*} = \alpha p,$$

N_∞ — число атомов при полном покрытии поверхности; p — среднее число центров обратимой адсорбции, окружающее центр «практически необратимой» адсорбции. Применимость закона (7) можно проиллюстрировать следующим образом.

Движение атомов на поверхности до захвата центром необратимой адсорбции является хаотическим и подчиняется закону случая. Если каждый центр «необратимой адсорбции», окруженный p центрами «обратимой», окружить не проницаемым для частиц барьером, то распределение по центрам будет распределением Пуассона по замкнутым областям миграции осуществленным из-за хаотического распределения в начальный момент адсорбции, ибо в каждой области все атомы рано или поздно будут захвачены центром необратимой адсорбции.

Подобная картина установления распределения в слое для простоты рассмотрения принята в теории активных ансамблей. Результаты не изменятся, если при наличии центров снять барьеры между областями миграции, так как переход из одной области в другую сам происходит по закону случая и не может нарушить типа распределения (7), описываемого законом Пуассона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное выше рассмотрение показывает, что с точки зрения закона распределения адсорбированного на поверхности вещества, при малых α результаты получаются одинаковыми как при распределении вещества по замкнутым «областям миграции», так и для случая адсорбции малого количества вещества на энергетически неоднородной поверхности. Не изменяя основ флуктуационного анализа, это расширяет область его применимости и обобщает смысл использованной в теории величины p. По теории Н. И. Кобозева p определяет размер замкнутой области миграции, а в нашей концепции — определяет концентрацию на поверхности центров адсорбции с энергией выше ε^*.

Подчеркнем, что введение области миграции размером p, в которой происходит формирование n-атомного ансамбля, является необходимым элементов теории как при наличии на поверхности замкнутых областей

миграции, так и для случая адсорбции на неоднородной поверхности носителя.

В обоих случаях число n-атомных ансамблей на поверхности Z_n при $\alpha < \alpha^*$ имеет одинаковое значение:

$$Z_n = L^* W_n = \frac{N_\infty}{p} W_n = \frac{S}{\Delta} W_n, \tag{8}$$

где $\Delta = S \frac{p}{N_\infty}$ — средняя площадь области, окружающей один из центров «практически необратимой» адсорбции, или площадь «области миграции».

Для каталитической активности слоя, обусловленной наличием на поверхности n-атомных ансамблей, получается хорошо известное из теории активных ансамблей выражение

$$A_n = \text{const}\, Z_n = \text{const}\, \frac{S}{\Delta} \frac{(p\alpha)^n e^{-p\alpha}}{n'}, \tag{9}$$

дающее максимум общей активности при

$$n = \nu_{\text{макс}} = p\alpha^A_{\text{макс}} \tag{10}$$

и удельной $a = A / \alpha$ при

$$p\alpha^a_{\text{макс}} = n - 1. \tag{11}$$

Исключая p из уравнений (10) и (11), мы получаем формулу

$$n = \frac{\alpha^A_{\text{макс}}}{\alpha^A_{\text{макс}} - \alpha^a_{\text{макс}}}, \tag{12}$$

замечательную тем, что она дает возможность вычислить число атомов в активном центре (n) без детального изучения свойств носителя — величины его поверхности, «области миграции» и т. д.

Основной причиной нечувствительности закона распределения малого количества вещества на адсорбенте к изменению свойств поверхности носителя является практическая устойчивость неравновесного распределения, при малых α сильно отличающегося от равновесного. В этих условиях закон случайного распределения полностью определяет характер распределения в адсорбционном слое. Специфика адсорбента сказывается только на числе центров адсорбции с энергией выше ε^*, т. е. определяет границу по α:

$$\alpha < \alpha^*,$$

до которой не осуществляется равновесное распределение по e-закону, а практически устойчивым оказывается распределение атомов по закону случая. Различия, возникающие при

$$\alpha > \alpha^*,$$

не имеют существенного значения для определения строения центра катализа, так как основные результаты получены в теории активных ансамблей путем рассмотрения адсорбционных катализаторов при очень малых степенях заполнения поверхности активным веществом.

В заключение выражаю глубокую признательность проф. Н. И. Кобозеву за интерес к работе и обсуждение полученных в ней результатов.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены условия устойчивого распределения малого количества вещества, адсорбированного на энергетически неоднородной поверхности носителя, и полученные результаты использованы для обоснования теории активных ансамблей.

2. Показано, что ни математические, ни каталитические аспекты теории не меняются при переходе от рассмотрения замкнутых «областей миграции» на поверхности носителя к закону «практически устойчивого» распределения вещества на энергетически неоднородной поверхности. В обоих случаях необходимым элементом теории является характеристика носителя путем рассмотрения некоторой средней области на его поверхности, по которой происходит движение адсорбированного вещества перед организацией n-атомного ансамбля.

3. При малых степенях заполнения энергетически неоднородной поверхности атомизированное состояние адсорбированного вещества является практически достаточно устойчивым, хотя абсолютному равновесию часто соответствует кристаллизация слоя. Дело в том, что при малых α равновесие оказывается недостижимым за обозримый период времени, а устойчивое распределение с достаточной точностью описывается законом Пуассона, использованным в теории активных ансамблей.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 19.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939.
2. Н. И. Кобозев. Уч. зап. МГУ, вып. 174. 17, 1955.
3. О. М. Полторак. Журн. физ. химии, 29, 1650, 1955.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.

ON THE CONCEPTION OF THE „REGION OF MIGRATION“ IN THE THEORY OF ACTIVE ENSEMBLES

***O. M. Poltorak** (Moscow)*

Summary

In the paper the law of the distribution of small quantities of substance on an energetically heterogeneous adsorbent surface has been investigated. It has been shown that for a sparsely covered surface the stable distribution of the applied substance among the adsorption centers follows the Poisson law, whereas the equilibrium distribution with account made of the e - law is not established] during the time of observation.

The results obtained have been used in proof of the validity of the theory of catalytically active ensembles. It has been shown that the fluctuational analysis developed in this theory is applicable not only in calculating the active centers of adsorption catalysts, the surface of the carrier of which may be conceived of as an aggregate of confined „regions of migration“, but also on applying a catalytically active substance to an absorbent surface of non-uniform energy.

МАГНЕТОХИМИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

IV. ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ

А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова и В. П. Лебедев

Как было обнаружено, зависимость каталитической активности плати-иовой черни [1] и адсорбционных платиновых катализаторов (Pt/SiO_2) 2] от температуры предварительного прокаливания имеет весьма слож-ный (полиэкстремальный) характер. Дальнейшее изучение природы этого ффекта, по нашему мнению, связано с исследованием тех или других изических свойств образцов, прогретых при различных температурах.

В настоящей статье освещаются результаты измерения магнитной вос-риимчивости адсорбционных платиновых катализаторов, для которых анее [2] были сообщены данные по зависимости каталитической актив-ости (при разложении H_2O_2) от температуры предварительного прокали-ания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились на крутильных весах системы И. Н. Озерецковского [3]. Іавеска измеряемого образца равнялась примерно 0,05 г. Предельный разброс данных араллельных измерений не превышал 30'', что соответствует точности измерения $\pm 0{,}1 \cdot 10^{-6}$. Расчет проводился по формуле

$$\chi_{\text{обр.}} = \frac{D_{\text{обр.}}}{D_{\text{Bi}}} \frac{m_{\text{Bi}}}{m_{\text{обр}}} \chi_{\text{Bi}},$$

де D_{Bi} — угол поворота контрольного образца висмута; $D_{\text{обр.}}$ — угол поворота изме-яемого образца; m_{Bi} — навеска контрольного образца висмута; $m_{\text{обр.}}$ — навеска изме-яемого образца; χ_{Bi} — восприимчивость висмута, принятая равной $-1{,}35 \cdot 10^{-6}$.

Магнитная восприимчивость силикагеля в за-исимости от температуры прокаливания. Ранее ыло замечено наличие отражающегося на каталитических свойствах си-темы, особенно при малых заполнениях, взаимодействия в системе пла-ина — силикагель [2]. Поэтому представлялось наиболее интересным опоставление с каталитической активностью восприимчивости активного бразца в целом, а не доли, отнесенной только к платине. Полезно было кже определить зависимость восприимчивости от температуры прока-ивания и отдельно для силикагеля. Восприимчивость исходного силика-ля, долгое время стоявшего на воздухе, оказалась равной $-0{,}64 \cdot$ 0^{-6}. В литературе до сих пор еще для SiO_2 (кварца) принимается значе-е $-0{,}493 \cdot 10^{-6}$, найденное в 1913 г. Паскалем [4]. Повышенный диамаг-тизм исходного образца, по-видимому, связан с наличием в нем воды $_{H_2O} = -0{,}72 \cdot 10^{-6}$). Действительно, после 3-часового прокаливания и 400° С при непрерывном отсосе форвакуумным насосом получается ликагель с восприимчивостью $-0{,}28 \cdot 10^{-6}$. Как видно на рис. 1, даль-йшее прогревание при 500, 600 и 700° С приводит к линейному падению амагнетизма до $\chi_{SiO_2} = -0{,}17 \cdot 10^{-6}$ при 700° С. Наиболее естественно пред-ложить, что в примененных условиях прогрева падение диамагнетизма язано с удалением воды. С другой стороны, хотя примененный нами си-кагель (марки КСМ) предварительно несколько месяцев отмывался со-

ляной и азотной кислотами и кипятился в бидестиллате до исчезновения аналитически определимых следов железа в промывных водах, значительное уменьшение диамагнетизма, скорей всего, явилось следствием наличия ферромагнитных или сильно парамагнитных микропримесей.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры прокаливания для адсорбционных катализаторов. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры прокаливания была изучена для образцов с тремя степенями заполнения (0,0054; 0,0178 и 0,035), ранее испытанных на каталитическую активность при распаде перекиси водорода.

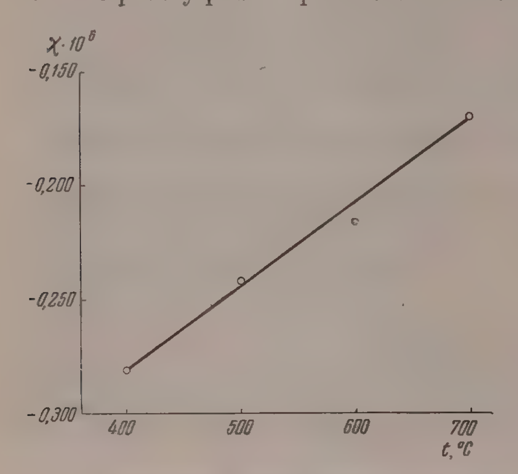


Рис. 1. Уменьшение диамагнетизма силикагеля при прокаливании

Результаты измерений приведены на рис. 2 и 3.

Образец наиболее разбавленного катализатора (0,0054), прокаленный при 350° С, обладает сравнительно высоким парамагнетизмом ($\chi = 2{,}82 \cdot 10^{-6}$); при повышении температуры прокаливания до 420° С парамагнетизм уменьшается почти в 50 раз ($\chi = 0{,}06 \cdot 10^{-6}$); при 425° С имеет место острый максимум (точно воспроизводимый и на кривой каталитической активности). Далее наблюдается спад и менее ярко выраженный максимум примерно при 460° С.

Рассматривая данные для катализаторов со степенями заполнения 0,0178 и 0,035 можно заметить, что с точностью до относительной величины максимумов и минимумов зависимость их восприимчивости от температуры предварительного прокаливания фактически идентична — каждый максимум и минимум на одной из кривых (рис. 3) имеет при той же температуре прокаливания своего аналога (изредка несколько смещенного по оси температуры) и на другой кривой. Кривая для катализатора со степенью заполнения 0,0178 в общем лежит выше кривой для катализатора с $\alpha = 0{,}035$, т. е. первый в целом более парамагнитен.

Таким образом у достаточно концентрированных катализаторов с температурой прокаливания происходят одинаковые процессы, приводящие к резкому спаду и возрастанию магнитной восприимчивости. Для этих же катализаторов был обнаружен [2] и одинаковый ход каталитической активности в зависимости от температуры прокаливания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Связь между магнитными и каталитическими свойствами привлекала внимание многих исследователей, однако показательные результаты были получены лишь со времени начала изучения магнитной восприимчивости разведенных адсорбционных катализаторов, т. е. образцов, содержащих максимальное количество каталитически деятельного вещества в активном состоянии. Так, Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович и А. Н. Мальцев [5], параллельно изучавшие активность и магнитную восприимчивость платиновых, серебряных и железных (Fe/уголь) адсорбционных катализаторов, нашли, что, как правило, рост парамагнетизма соответствует в целом и росту каталитической активности, и, наоборот, снижение парамагнетизма сопутствует понижению активности.

В исследованном нами случае, для разведенного катализатора (0,0054) наблюдается также отчетливая симбатность между активностью и восприимчивостью. На рис. 2 кривая каталитической активности (пунктир), дает тот же ход, что и кривая восприимчивости. Особенно показательны максимумы на обеих кривых при 425° С.

Для более концентрированных катализаторов (рис. 4) характерно наличие двух различных областей. До 550° С активность и восприимчивость дают весьма сходные по положению максимумов и минимумов кривые, т. е. наблюдается симбатность в каталитических и магнитных свойствах. При повышении температуры прокаливания картина меняется, и, начиная примерно с 600° С, максимумы активности соответствуют минимумам на кривых восприимчивости, и наоборот,— наблюдается антибатность в каталитических и магнитных свойствах.

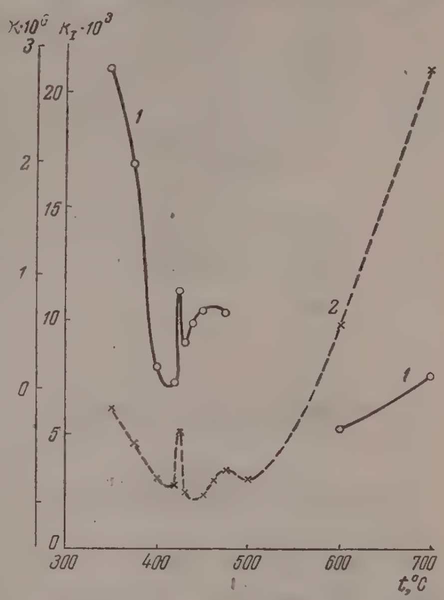


Рис. 2. Катализатор Pt / SiO_2; $\alpha = 0{,}0054$, *1* — зависимость магнитной восприимчивости от температуры прокаливания; *2* — зависимость каталитической активности от температуры прокаливания [2]

Результаты наших опытов приводят к установлению наличия прямой связи между магнитной восприимчивостью и каталитической активностью. Для обоих этих свойств повторяется полиэкстремальная зависимость от температуры предварительного прокаливания, в целом совпадающая по своему характеру (по положению максимумов и минимумов). Следовательно, тождественны и причины, вызывающие при прогреве колебания в активности и восприимчивости. Между тем магнитная восприимчивость определяется электронным состоянием исследуемой системы, точнее, числом неспаренных, обладающих нескомпенсированными спинами электронов: чем это число больше, тем выше парамагнетизм. Отсюда и каталитическая активность обусловливается наличием в системе парамагнитных центров, обладающих электронами со свободными спинами. С другой стороны, исследования, проведенные методом теории активных ансамблей [6], приводят к признанию понятия об активном центре, как атоме или группе атомов, не являющихся элементами кристаллической решетки. Наличие свободных валентностей в подобном образовании для любых атомов, обладающих в свободном состоянии отличным от нуля магнитным моментом, неизбежно. Таким образом результаты сопоставления каталитических и магнитных свойств в разбираемом случае еще раз приводят к взгляду на активный центр, как на атомарное образование на поверхности, обладающее свободными валентностями.

Следует еще подчеркнуть, что исследовалась достаточно сложная система (платина + силикагель), в которой, особенно при высоких температурах, возникает взаимодействие между компонентами. Это приводит к «аномальным» явлениям в ходе активности (например, возрастание активности для катализатора 0,0054 при 600—700° С [2]). По-видимому, этим обстоятельством может быть объяснена обнаруженная выше 550° С антибатность каталитических и магнитных свойств для катализаторов 0, 0178 и 0,0035. Между 550 и 600° С лежит точка перехода SiO_2, из одной модификации в другую [7], возможно, что именно в этом температурном интервале при

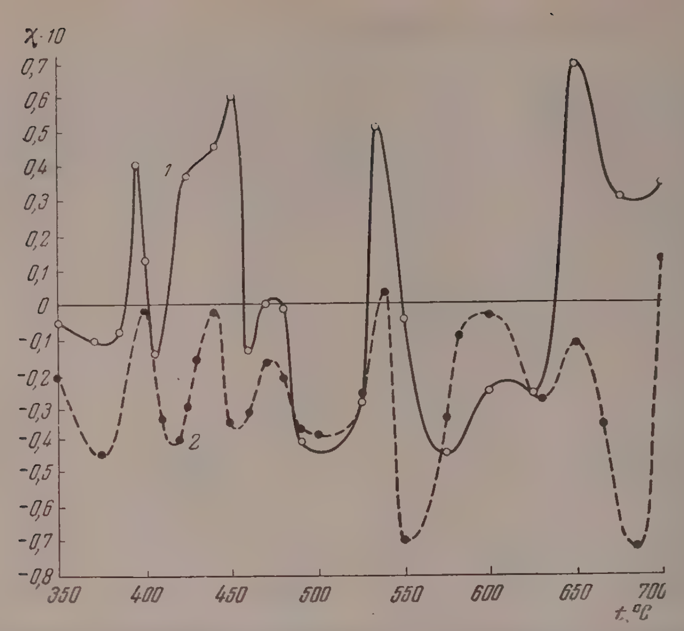


Рис 3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры предварительного прокаливания. *1* — χ катализатора с $\alpha = 0{,}0178$; *2* — χ катализатора с $\alpha = 0{,}035$

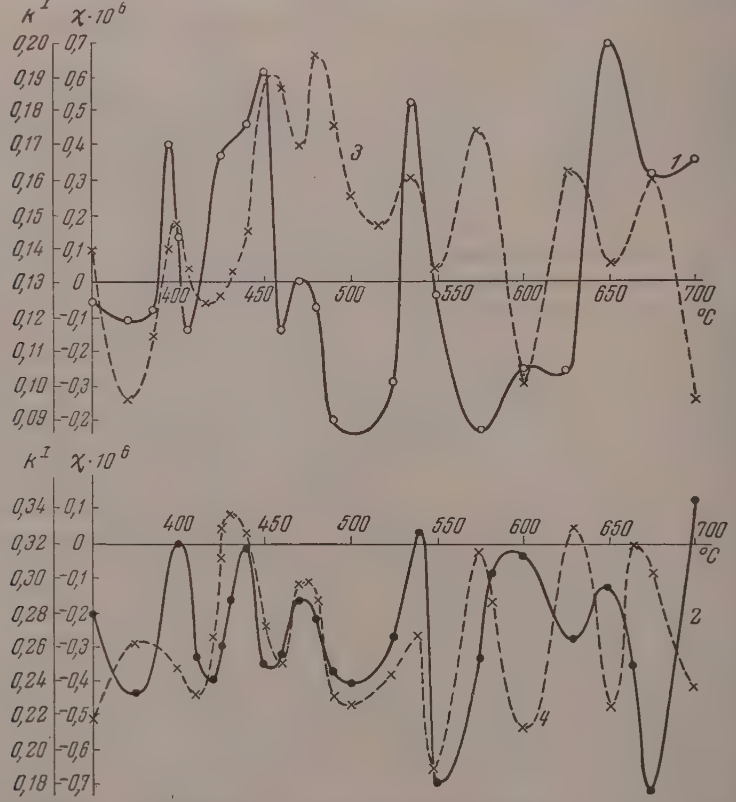


Рис. 4. Сравнение магнитных и каталитических свойств. *1* — χ катализатор с $\alpha = 0.0178$; *2* — χ катализатора с $\alpha = 0.035$; *3* — каталитическая активност катализатора с $\alpha = 0{,}0178$ [2]; *4* — каталитическая активность катализатора с $\alpha = 0{,}035$ [2]

ерестройке решетки происходит и перестройка активных центров, внед-
рение платины в поверхностные слои решетки, и образование активных центров смешанного состава или даже активных центров самого носителя. В этом случае или теряется связь между активностью и восприимчивостью, и возникающие новые диамагнитной природы локальные микросистемы перекрывают долю восприимчивости парамагнитных активных центров, или, может быть, частичный переход активных функций к «разрыхленной» платиной поверхности силикагеля приводит к возникновению активных центров диамагнитной природы. Имеющийся пока материал не позволяет пойти дальше этих альтернативных догадок и судить о механизме действия и строения этих центров.

В заключение авторы выражают свою благодарность проф. Н. И. Кобозеву, предложившему тему настоящей работы, и В. Б. Евдокимову, оказавшему методическую помощь при ее экспериментальном проведении.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость магнитной восприимчивости трех адсорбционных катализаторов (Pt/SiO_2) ($\alpha = 0{,}0054$; $0{,}0178$ и $0{,}035$) от температуры предварительного прокаливания.

2. Обнаружено, что кривые магнитной восприимчивости катализаторов со степенями заполнения 0,0178 и 0,035 вполне идентичны, с точностью до относительной величины максимумов и минимумов.

3 При сопоставлении магнитной восприимчивости с каталитической активностью найдено, что а) катализатор 0,0054 показывает симбатность между каталитическими и магнитными свойствами — рост активности сопровождается ростом парамагнетизма, и наоборот; б) для катализаторов 0,00178 и 0,035 ход кривых восприимчивости симбатен ходу активности примерно до 550° С, после чего для обоих наблюдается антибатность.

4. Обнаруженное совпадение в магнитных и каталитических свойствах приводит к признанию наличия общих причин в изменении обоих свойств— изменения с температурой предварительного прокаливания числа активных образований атомной природы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
19.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин, В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 30, 196, 1956.
2. Ж. В Стрельникова, А. А. Лопаткин, В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 30, 639, 1956.
3. И. Н. Озерецковский, Авторское свидетельство, 11826, 1950.
4. Pascal, Compt. rend., 156, 323, 1913; 158, 37, 1914
5. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов. И. А. Зубович и А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
6. Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, 174, 17, 1955.
7. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, 1954, стр. 374.

THE MAGNETOCHEMISTRY OF ACTIVE CENTERS

IV. THE DEPENDENCE OF THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF PLATINUM ADSORPTION CATALYSTS ON THE TEMPERATURE OF THE HEAT TREATMENT

A. A. Lopatkin, Zh. V. Strel'nikova and ***V. P. Lebedev*** (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the magnetic susceptibility of three supported (platinum on silica gel) catalysts as a function of the preliminary heating temperature. The values of the magnetic susceptibilities were compared with data on catalytic activity for the reaction of hydrogen peroxide decomposition. It was found that below 550° C the magnetic susceptibility and the catalytic activity change consonantly, increase in paramagnetism corresponding to increase in catalytic activity. The results obtained have been interpreted from the standpoint of the atomic nature of the active centers.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ОДНОМЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

И. З. Фишер и Б. В. Бокуть

В предыдущих работах авторов [1, 2] была развита общая статистическая теория переходного слоя жидкость — пар и было показано, что вдали от критической точки слой жидкости, граничащий с идеальной потенциальной стенкой, может служить хорошим приближением к реальному переходному слою свободной границы раздела жидкость—пар. Получающаяся при этом погрешность будет порядка отношения плотности пара к плотности жидкости и окажется, следовательно, очень малой вдали от критической точки. Однако основное уравнение теории (уравнение (20) работы [2]), решение которого дает знание структуры и свойств переходного слоя, оказывается очень сложным, и без обращения к современным счетным машинам его разрешение едва ли возможно. Поэтому нам представляется не лишенным интереса вопрос об анализе задачи о системе у идеальной стенки в одномерном случае, где сравнительно легким путем можно получить точное решение. Обращение, в методических целях, к одномерным моделям неоднократно производилось разными авторами во многих других вопросах статистической физики и статистической термодинамики, и всегда позволяло на сравнительно простом объекте подробней изучить сложные закономерности реальных трехмерных систем. Поэтому можно надеяться, что обращение к одномерной модели и в нашей задаче окажется полезным для уяснения реальных свойств переходного слоя жидкость — пар.

При переходе к одномерному случаю мы встречаемся с тем осложнением, что здесь невозможны фазовые переходы в обычном смысле [3,4]. Поэтому здесь невозможен и свободный переходный слой жидкость — пар. Однако здесь вполне возможен переходный слой у стенки, а если выбрать стенку идеальной, то мы и получим наиболее близкую одномерную модель реального переходного слоя.

Пусть имеется N частиц, расположенных на отрезке оси Ox от $x = 0$ до $x = L$. Пронумеруем частицы так, чтобы было

$$0 \leqslant x_1 < x_2 < x_3 < \ldots < x_N \leqslant L. \tag{1}$$

и пусть межмолекулярные силы убывают с расстоянием настолько быстро, что каждая частица может взаимодействовать только со своими непосредственными соседями. Тогда, если $\Phi(x)$ означает межмолекулярный потенциал, то энергия взаимодействия всех N частиц системы равна

$$U_N = \sum_{i=1}^{N-1} \Phi(x_{i+1} - x_i), \tag{2}$$

и соответственно

$$e^{-U_N/kT} = \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\Phi(x_{i+1}-x_i)/kT}. \tag{3}$$

Поэтому конфигурационный интеграл системы запишется

$$Q_N = \int_0^L \ldots \int_0^L e^{-U_L/kT} \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\Phi(x_{i+1}-x_i)/kT}\, dx_1 dx_2 \ldots dx_N, \tag{4}$$

где U_L есть потенциальная энергия взаимодействия частиц со стенками, ограничивающими систему. В [4] принято, что стенки реализованы двумя частицами (номер 0 и номер $N+1$) той же природы, что и остальные N частиц, и неподвижно закрепленными в точках $x=0$ и $x=L$. Это дает

$$U_L = \Phi(x_1) + \Phi(L - x_N), \tag{5}$$

что после подстановки в (4) и учета (1) приводит к следующему выражению для конфигурационного интеграла

$$Q_N(L) = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \ldots \int_0^{x_2} f(x_1) f(x_2 - x_1) \ldots f(L - x_N)\, dx_1, \tag{6}$$

где обозначено

$$f(x) \equiv e^{-\Phi(x)/kT}. \tag{7}$$

Автору работы [4] удалось рассчитать интеграл (6), применив методы теории преобразования Лапласа.

В результате получилось

$$Q_N(L) = N!\, e^{pL/kT} \{\varphi(p, T)\}^{N+1}, \tag{8}$$

где p — давление, и

$$\varphi(p, T) = \int_0^\infty e^{-(px+\Phi(x))/kT}\, dx. \tag{9}$$

Исходя отсюда, можно полностью развить термодинамику одномерных систем. Например, уравнение состояния оказывается равным

$$l + kT \frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} = 0, \tag{10}$$

где $l = (L/N+1)$ есть длина, приходящаяся на одну частицу.

Вернемся теперь к нашей задаче о системе у идеальной стенки. Пусть рассматриваемая система N частиц ограничена в точке $x=0$, закрепленной там неподвижно частицей, а в точке $x=L$ — идеальной непроницаемой стенкой, так что вместо (5) будем теперь иметь

$$U_L = \begin{cases} \Phi(x_1), & \text{если } x_N < L, \\ +\infty, & \text{если } x_N > L. \end{cases} \tag{11}$$

Тогда конфигурационный интеграл нашей системы, который в отличие от (4) обозначим через $\overline{Q}_N(L)$, будет равен

$$\overline{Q}_N(L) = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \ldots \int_0^{x_2} f(x_1) f(x_2 - x_1) \ldots f(x_N - x_{N-1})\, dx_1 \tag{12}$$

При больших N различие $Q_N(L)$ и $\overline{Q}_N(L)$ несущественно, и термодинамические свойства обеих систем тождественны.

Введем теперь в рассмотрение последовательность функций

$$\psi^{(1)}(x), \quad \psi^{(2)}(x), \quad \psi^{(3)}(x), \ldots \tag{13}$$

нормированных так, что

$$\int_0^L \psi^{(m)}(x)\,dx = 1, \tag{14}$$

и обладающих тем свойством, что величина

$$dw_{N-m+1}(x) = \psi^{(m)}(x)\,dx \tag{15}$$

есть вероятность $(N-m+1)$-ой частице быть обнаруженной на оси Ox в промежутке между x и $x+dx$. Легко видеть, что функции $\psi^{(m)}(x)$ выражаются при помощи интегралов, аналогичных (12), но с пропуском одного интегрирования [по координате $(N-m+1)$-ой частицы] и с учетом того обстоятельства, что при фиксировании положения одной частицы область изменения координат остальных частиц меняется в соответствии с (1). Это дает нам

$$\psi^{(m)}(x_{N-m+1}) = \mathrm{const}\cdot \int_{x_{N-m+1}}^{L} dx_N \int_{x_{N-m+1}}^{x_N} dx_{N-1} \ldots \int_{x_{N-m+1}}^{x_{N-m+3}} f(x_N - x_{N-1}) \ldots$$

$$\ldots f(x_{N-m+2} - x_{N-m+1})\,dx_{N-m+2} \int_0^{x_{N-m+1}} dx_{N-m} \int_0^{x_{N-m}} dx_{N-m-1} \ldots$$

$$\ldots \int_0^{x_2} f(x_1) f(x_2 - x_1) \ldots f(x_{N-m+1} - x_{N-m})\,dx_1. \tag{16}$$

Положим $x_{N-m+1} = L - z$. Тогда вторая группа интегралов в (16), с точностью до постоянного коэффициента, есть $Q_{N-m}(L-z)$ по (5), и, следовательно, ее переменная часть (зависящая от z) равна $e^{-pz/kT}$. Поэтому, заменяя аргумент у $\psi^{(m)}$, имеем

$$\psi^{(m)}(z) = C_m e^{-pz/kT} \int_{L-z}^{L} dx_N \int_{L-z}^{x_N} dx_{N-1} \ldots \int_{L-z}^{x_{N-m+3}} f(x_N - x_{N-1}) \ldots$$

$$\ldots f(x_{N-m+2} - L + z)\,dx_{N-m+2}. \tag{17}$$

Отсюда

$$\psi^{(1)}(z) = C_1 e^{-pz/kT}, \tag{18}$$

или учитывая (14) и полагая $L \to \infty$, получаем

$$\psi^{(1)}(z) = \frac{p}{kT} e^{-pz/kT}. \tag{19}$$

Далее

$$\psi^{(2)}(z) = C_2 e^{-pz/kT} \int_{L-z}^{L} f(x_N - L + z)\,dx_N = C_2 e^{-pz/kT} \int_0^z f(\xi)\,d\xi, \tag{20}$$

и нормировка по (14) при $L \to \infty$ даст нам $C_2 = \frac{p}{kT}\{\varphi(p, T)\}^{-1}$, так что

$$\psi^{(2)}(z) = \frac{p}{kT} \frac{e^{-pz/kT}}{\varphi(p, T)} \int_0^z f(\xi)\,d\xi. \tag{21}$$

Аналогичным путем можно найти и дальнейшие функции $\psi^{(m)}(z)$. Нетрудно показать, что в общем случае получается

$$\psi^{(m)}(z)=\frac{p}{kT}\frac{e^{-pz/kT}}{\{\varphi(p,T)\}^{m-1}}\int\limits_0^z dt_{m-1}\int\limits_0^{t_{m-1}} dt_{m-2}\ldots$$
$$\ldots\int\limits_0^{t_2} f(t_1)\,f(t_2-t_1)\ldots f(t_{m-1}-t_{m-2})\,dt_1. \qquad (22)$$

Зная функции $\psi^{(m)}(z)$, легко перейти к микроплотностям $F_1(z)$ нашей системы. Если потребовать, чтобы при $z\to\infty$ было $F_1(z)\to 1$, т. е. нормировать $F_1(z)$ согласно условию

$$\frac{1}{L}\int\limits_0^L F_1(z)\,dz\to 1 \text{ при } L\to\infty, \qquad (23)$$

то мы для $F_1(z)$ в силу (14) получим

$$F_1(z)=l\sum_{m=1}^{\infty}\psi^{(m)}(z), \qquad (24)$$

т. е. учитывая (19) — (22)

$$F_1(z)=\frac{pl}{kT}e^{-pz/kT}\left\{1+\frac{1}{\varphi(p,T)}\int\limits_0^z f(\xi)\,d\xi+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\{\varphi(p,T)\}^2}\int\limits_0^z d\eta\int\limits_0^{\eta} f(\xi)\,f(\eta-\xi)\,d\xi+\ldots\right\}. \qquad (25)$$

Этот ряд и решает поставленную в начале статьи задачу о микроплотности одномерной системы, ограниченной идеальной стенкой при $z=0$. Заметим, что при $z=0$ из (25) получается $F_1(0)=pl/kT$, что является одномерным аналогом уравнения (12) работы [2].

Для того чтобы создать себе наглядное представление о полученном в (25) результате, рассмотрим конкретный пример. Пусть имеется система частиц в виде твердых шариков диаметра a, взаимодействие которых изображается прямоугольной потенциальной ямой глубиной ε и шириной также в a единиц (последнее для упрощения счета). Тогда будем иметь

$$f(x)=\begin{cases}0, & \text{если } x<a;\\ e^{\varepsilon/kT}, & \text{если } a<x<2a;\\ 1, & \text{если } x>2a.\end{cases} \qquad (26)$$

Функция $\varphi(p,\ T)$ теперь равна

$$\varphi(p,T)=\frac{kT}{p}e^{-ap/kT}\{e^{-ap/kT}+e^{\varepsilon/kT}(1-e^{-ap/kT})\}, \qquad (27)$$

и по (10) можно найти уравнение состояния системы. Соответствующие расчеты и графики p—l изотерм приведены в [4]. Без особого труда можно по (26) найти также и все интегралы типа (22), входящие в уравнение (26), хотя при больших m вычисления оказываются довольно громоздкими.

Выше уже упоминалось, что в одномерной системе фазовый переход жидкость — газ невозможен, и при всех $T>0$ и $a<l<\infty$ мы имеем единую

газо-жидкую фазу. Для конкретных расчетов нами была выбрана одна из наиболее «жидкоподобных» точек на $l-T$ плоскости системы, имеющая координаты

$$l = 1{,}55a;\ T = \frac{\varepsilon}{10\,k},\ p = \frac{\varepsilon}{50\,a}. \tag{28}$$

Расчеты проводились с учетом восьми членов в ряду (25), и их результаты изображены на рисунке. Здесь по оси абсцисс отложены расстояния от идеальной стенки, причем на единицу масштаба принята величина a. Участок $z > 8a$, соответствующий учету 9-го, 10-го и т. д. членов в ряду (25), не рассчитывался, и на рисунке проведен пунктиром путем экстраполяции.

Анализируя полученный результат, мы видим, что одномерная модель поверхностного слоя жидкости в основном правильно отражает свойства реального переходного слоя жидкость — пар, которые можно было ожидать на основании общей теории [1, 2]. На протяжении нескольких молекулярных слоев микроплотность жидкости возрастает от минимального значения, равного в трехмерном случае примерно плотности пара, до значения плотности в объеме жидкости. Этот переход совершается не монотонно — кривая микроплотности имеет характерные осцилляции, аналогичные осцилляциям радиальной функции распределения, хотя и менее выраженные.

Сравнительно большое значение $F_1(0)$ на рисунке является особенностью одномерного случая. Возможно, что с одномерностью же связана и сравнительно большая толщина переходного слоя — более 10 молекулярных слоев на рисунке. Что касается заостренности первого минимума и первого максимума $F_1(z)$, то это является следствием выбора потенциала в форме (26).

ВЫВОДЫ

Строгими статистическими методами получено распределение микроплотности в переходном слое возле идеальной стенки для одномерной жидкости. Результат зависит от вида межмолекулярных сил, а также от температуры и давления. Рассчитан и графически представлен простейший случай переходного слоя в системе твердых невзаимодействующих шариков.

Белорусский государственный университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила 20.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2547, 1956.
2. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2747, 1956.
3. L. van Hove, Physica, 16, 137, 1950
4. F. Gürsey, Proc. Cambr. Phil. Soc., 46, 182, 1950.

THE SURFACE LAYER OF A ONE-DIMENSIONAL LIQUID

I. Z. Fisher and *B. V. Bokut' (Minsk)*

Summary

An exact solution has been obtained of the problem of the microdensity of a one-dimensional gas or liquid bounded by an ideal wall. Numerical calculations have been made for the system with an intermolecular potential in the form of a rectangular potential hole. The relations of the microdensity in the layer adjacent to the wall possess all the characteristics that may be expected for the transition layer of a free liquid-vapour boundary in a real tri-dimensional case.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Э. А. Айказян и Ю. В. Плесков

В последнее время для исследования электродных процессов успешно применяется электрод в виде вращающегося диска. Этому во многом благоприятствовала развитая В. Г. Левичем [1] количественная теория конвективной диффузии, позволяющая достаточно точно рассчитать поток диффундирующих частиц к вращающемуся диску. Применение этой теории к вращающемуся дисковому электроду дает следующее выражение для плотности предельного тока, проходящего через электрод в присутствии избытка постороннего электролита:

$$i_{\text{пр}} = 0{,}62\, nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_0,$$

где n — число электронов, участвующих в процессе; F — число Фарадея; ω — угловая скорость вращения электрода; D — коэффициент диффузии реагирующих частиц; c_0 — их концентрация; ν — кинематическая вязкость раствора.

Приведенное выражение было подвергнуто экспериментальной проверке в работах Ю. Г. Сивера и Б. Н. Кабанова [2,3], а также Э. А. Айказяна и А. И. Федоровой [4]. На основе этого соотношения из полученных экспериментальных данных были вычислены коэффициенты диффузии ионов [3] и молекул [4] водорода. Вращающийся дисковый электрод был успешно применен Хогге и Крейчманом [5] для определения коэффициента диффузии ионов J_3^-.

В настоящей работе вращающийся дисковый электрод использован для изучения кинетики окисления и восстановления хинона, гидрохинона, этилового и бутилового спиртов.

Исследованию окислительно-восстановительных процессов, протекающих в системе хинон—гидрохинон, и влияния pH на величину ее равновесного потенциала посвящен ряд работ [6], из которых известно, что на платинированной платине равновесный окислительно-восстановительный потенциал этой системы легко устанавливается; на гладкой платине и других металлах система хинон—гидрохинон не вполне обратима. Необратимость этой системы на гладком платиновом электроде показана в работе Лорда и Рогерса [7]; авторы нашли, что потенциалы полуволн хинона, гидрохинона и хингидрона заметно различаются. На графитовом электроде эта необратимость почти полностью исчезает.

В некоторых работах окисление гидрохинона и восстановление хинона на платиновых микроэлектродах изучалось с аналитическими целями. Поляризационные кривые для этих процессов, полученные Лайтиненом и Кольтгофом [8], имеют четко выраженные предельные токи диффузии. Аналогичные кривые были получены Мюллером [9] в проточном электролите.

Как показали Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко [10], вращающийся платиновый микроэлектрод может быть успешно применен для качественного и количественного определения следов хинона и гидрохинона. Особенно четкие волны получаются в подкисленных растворах и при больших скоростях вращения электрода.

Электрохимическое окисление спиртов исследовалось в ряде работ; большинство из них посвящено выделению и изучению продуктов электролиза, но не кинетике процесса. Подробный обзор этих исследований приведен в монографии К. Брокмана [11]. В настоящей работе рассматриваются результаты, главным образом, тех работ, в которых методом поляризационных кривых в той или иной мере изучалась кинетика окисления спиртов.

Одна из первых работ, посвященных анодному окислению этилового спирта, принадлежит Дони-Эно [12], который получил поляризационные кривые окисления этанола на платинированном платиновом электроде. Эти кривые состоят из двух слабо выраженных волн, вторая из которых лежит в области потенциалов окисления уксусного альдегида, на основании чего автор приходит к заключению, что процесс окисления спирта идет через альдегид до уксусной кислоты. Было также замечено [12], что окисление спирта на гладкой платине протекает при более положительных потенциалах, чем на платинированной платине.

Мари и Лежен [13] изучали окисление ряда спиртов: CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, на электродах из платины, золота и никеля в растворах H_2SO_4 и $NaOH$. Поляризационные кривые в растворах щелочи характеризуются одной волной и спадом тока при потенциалах положительнее 1V; в кислой среде кривая состоит из двух волн. Из приведенных данных можно заметить, что перенапряжение окисления спирта на платине практически не зависит от pH раствора.

В цитированной выше работе Е. М. Скобеца и Н. Н. Атаманенко [10] получены полярограммы окисления этилового спирта на вращающемся платиновом микроэлектроде при помощи автоматического полярографа; кривые имеют две волны. Авторы предполагают, что первая волна соответствует окислению спирта до альдегида, а вторая — окислению последнего в уксусную кислоту.

Влияние ионов галоидов на реакцию анодного окисления этилового спирта изучалось в работе В. Н. Модестовой [14]. Как было показано автором, прибавление хлорида и бромида в небольших концентрациях резко снижает величину максимального тока в кислой среде. Поляризационные кривые, полученные В. Н. Модестовой, имеют одну волну в кислой среде и две в щелочной, что не согласуется с данными Мари и Лежена.

Как видно из приведенного обзора, в литературе встречаются противоречивые указания относительно формы поляризационной кривой окисления этилового спирта. Следует также отметить, что замеченная в ряде работ [12—14] вторая волна, приписываемая окислению ацетальдегида до уксусной кислоты, выражена весьма нечетко.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводились в открытой ячейке, так как использовались растворы относительно высокой концентрации по реагирующему веществу, и поэтому участие кислорода воздуха в электрохимическом процессе не могло сколько-нибудь заметно повлиять на силу тока. Вращающийся электрод представлял собой латунный стержень, к нижнему концу которого был приварен платиновый диск диаметром 5 *мм*. Боковая поверхность стержня и верхняя поверхность диска были изолированы стеклянной рубашкой. Вращение электрода осуществлялось при помощи мотора трехфазного тока (обеспечивающего постоянство скорости вращения независимо от небольших колебаний напряжения в сети) через систему шкивов. Скорость вращения измерялась тахометром. В настоящей работе использовались скорости от 60 до 3000 об/мин.

Перед началом съемки каждой кривой платиновый электрод подвергался попеременно катодной и анодной поляризации в $1N$ серной кислоте, чем достигалась воспроизводимость состояния поверхности электрода перед началом отдельных измерений.

Для измерений при различных температурах ячейка с раствором нагревалась струей теплого воздуха от сильной электролампы, причем скорость повышения температуры не превышала 0,3° в минуту. Значения предельных токов измерялись в интервале 20—50°C.

Применяемые вещества были подвергнуты тщательной очистке: KCl и Na_2SO_4 — двойной, а хинон и гидрохинон — тройной перекристаллизации, H_2SO_4 и этиловый спирт-ректификат — двойной перегонке; бутиловый спирт был разогнан на колонке, причем была выделена узкая средняя фракция.

Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление гидрохинона и восстановление хинона. Нами были сняты поляризационные кривые окисления гидрохинона на гладкой платине в растворах KCl и Na_2SO_4, подкисленных 10^{-3} N H_2SO_4, при различных скоростях вращения электрода; часть кривых представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, кривые имеют форму волны с хорошо выраженной областью предельного тока. Наклон кривых значительно меньше рассчитанного по формуле концентрационной поляризации

$$\Delta\varphi = 0{,}029 \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}\right),$$

где i — плотность тока, проходящего через электрод; $i_{\text{пр}}$ — плотность предельного тока; $\Delta\varphi$ — сдвиг равновесного потенциала электрода при пропускании через него тока. Это указывает на некоторую необратимость процесса.

Диффузионный характер предельного тока доказывается существованием прямолинейной зависимости между плотностью тока и корнем квадратным из угловой скорости вращения электрода (рис. 2), как того требует теория В. Г. Левича.

Вычисленные с использованием формулы В. Г. Левича коэффициенты диффузии гидрохинона в различных электролитах приведены в таблице. Значения кинематической вязкости растворов взяты из [15].

Индифферентный электролит	Температура, °C	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$ см²/сек
$2N\ Na_2SO_4 + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$	21	0,59
$0{,}5\ N\ Na_2SO_4 + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$	21	0,87
$0{,}1\ N\ Na_2SO_4 + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$	22	0,95
$2N\ KCl + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$	21	0,91

Нами была также определена зависимость коэффициента диффузии от температуры. Опыт показал, что в интервале 20—50° ее можно приближенно считать линейной

$$D_t = D_0 [1 + \alpha (t - t_0)],$$

где D_t и D_0 — значения коэффициента диффузии при температурах, соответственно, t и t_0, α — постоянная.

Для гидрохинона в $0{,}1\ N\ KCl + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$ α составляет 0,022, что соответствует кажущейся энергии активации 3,8 *ккал/моль* (при 21°).

Путем экстраполяции значений D для растворов Na_2SO_4 различной концентрации была найдена величина коэффициента диффу-

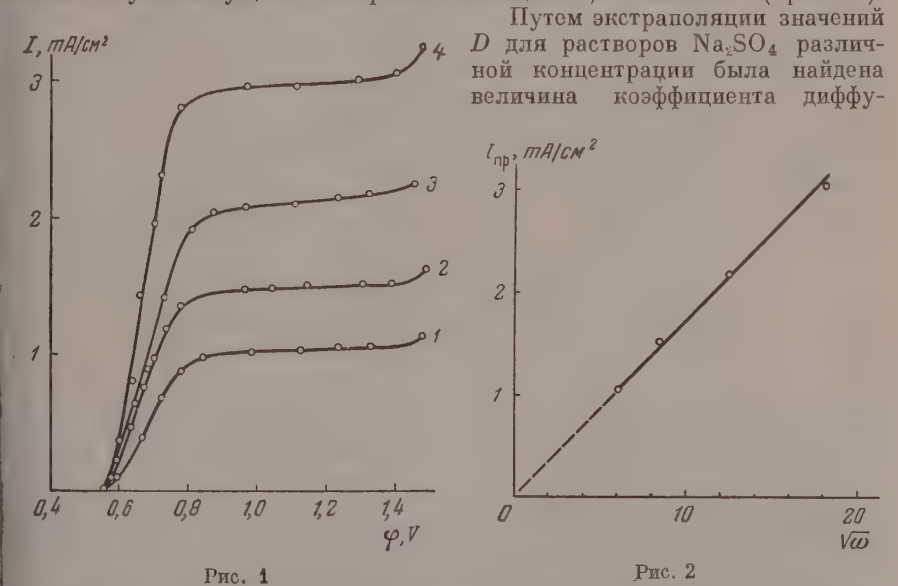


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые окисления гидрохинона в растворе $0{,}1\ N\ Na_2SO_4 + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$. Концентрация гидрохинона $1{,}51 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Скорость вращения электрода: *1*—5,9 об/сек.; *2*—11,5 об/сек.; *3*—25,0 об/сек.; *4*—52,5 об/сек.

Рис. 2. Зависимость предельного тока окисления гидрохинона от скорости вращения электрода. Фон: $0{,}1\ N\ Na_2SO_4 + 10^{-3}\ N\ H_2SO_4$. Концентрация гидрохинона $1{,}51 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

зии гидрохинона в воде, которая составляет $0{,}95 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* при 21°).

Аналогичным способом (с введением поправки на одновременное восстановление кислорода, доля которого в измеряемом предельном токе составляет 4%) был определен коэффициент диффузии хинона в $2N\ KCl+$

$+10^{-3} N\ H_2SO_4$, который при 21,5° составляет $1,10 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*; температурный коэффициент α равен 0,018.

Измеренные нами коэффициенты диффузии хинона и гидрохинона удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими способами.

Так, Кальве [16], изучая диффузию гидрохинона в воде при помощи интерферометра, получил для коэффициента диффузии при 16° значение

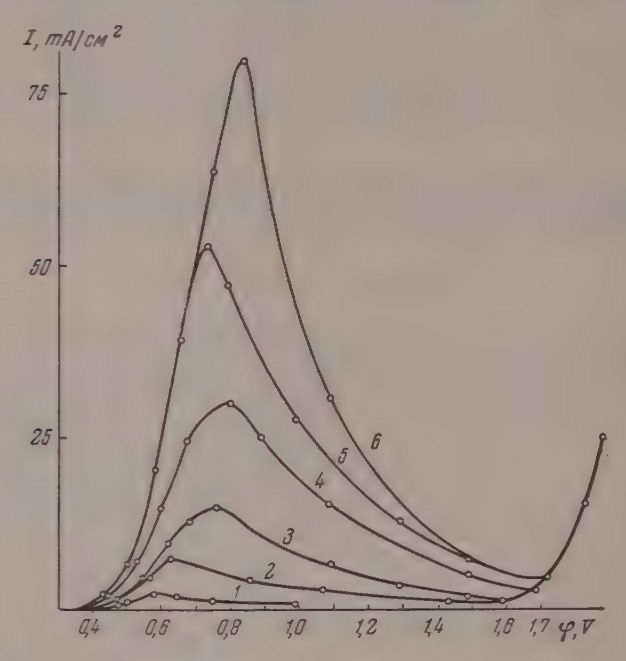


Рис. 3. Поляризационные кривые окисления этилового спирта на платинированной платине в 0,5 N растворе H_2SO_4. Концентрация этанола: *1*—$5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; *2*—$2,5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*; *3* — 0,1 *моль/л*; *4*—0,25 *моль/л*; *5* — 1,0 *моль/л*; *6* — 2,5 *моль/л*

$0,87 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Из наших данных следует, что при этой температуре $D = 0,85 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* (принимая, что значение α одинаково для воды и 0,1N KCl).

Для коэффициента диффузии хинона [17] приведено значение $1,30 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек* при 27,3° в фосфатном буфере с вязкостью 0,925 сантипуаза. В 2N KCl при 26°, имеющем такую же вязкость, коэффициент диффузии хинона, по нашим данным, составляет $1,21 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*.

Я. П. Гохштейн любезно предоставил нам данные по коэффициентам диффузии хинона и гидрохинона, полученные по разработанному им диффракционному методу [18]. Измеренный им коэффициент диффузии гидрохинона при 25° в растворе $0,1 N$ KCl $+ 10^{-3} N\ H_2SO_4$ равен $0,976 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Рассчитанная из наших данных величина D для раствора $2N$ KCl $+ 10^{-3} N\ H_2SO_4$ при той же температуре (вязкость растворов почти одинакова) составляет $0,99 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*. Для хинона величина D при 25° в $2N$ KCl $+ 10^{-3} N\ H_2SO_4$ составляет по Я. П. Гохштейну $1,185 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*, наше значение D для того же раствора (экстраполированное на 25°) равно $1,18 \cdot 10^{-5}$ *см²/сек*.

Таким образом, метод вращающегося дискового электрода можно считать пригодным для измерения коэффициентов диффузии органически-

веществ, предельный ток которых на электроде определяется скоростью диффузии.

Анодное окисление спиртов. Поляризационные кривые окисления этилового спирта на платинированной платине в 0,5N H_2SO_4 представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, кривые имеют характерный резкий максимум при 0,8 V с последующим спадом тока. Новый подъем при 1,6 V отвечает выделению кислорода. В 0,5 N NaOH кривые имеют такую же форму, но потенциал максимума лежит в области 0—0,15 V, а величина максимального тока возрастает почти в два раза по сравнению с кислой средой. Следует отметить, что подобная форма i, φ-кривых характерна для окисления молекулярного водорода [19] и ряда органических [10] и неорганических [20] ионов и молекул на платине.

Таким образом, в отличие от некоторых предшествующих работ, поляризационные кривые окисления этанола, полученные нами, имеют одну волну как в кислой, так и в щелочной среде, а плотность тока значительно выше, чем во всех цитированных работах, в которых окисление производилось на платинированной платине. Последнее обстоятельство указывает на то, что электрод, применявшийся в нашей работе, имел более активную поверхность.

По-видимому, наличие только одной волны на поляризационных кривых в наших опытах можно объяснить тем, что на достаточно активном платиновом электроде потенциалы окисления этанола и ацетальдегида близки между собой. Последний вывод был подтвержден снятием поляризационной кривой окисления ацетальдегида, которая, как оказалось, также имеет максимум при потенциале около 0,9 V.

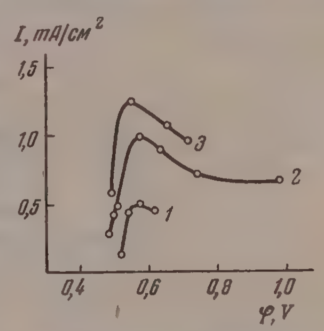


Рис. 4. Влияние размешивания на скорость окисления этилового спирта при концентрации $5\cdot10^{-3}$ *моль/л*. Фон: 0,5 N H_2SO_4. Скорость вращения электрода: *1* — 53,2 об/сек.; *2* —12,4 об./сек.; *3*—2,9 об./сек.

Изменение потенциала окисления спирта при переходе от 0,5 N NaOH к 0,5 N H_2SO_4 составляет 0,7—0,75 V, что примерно соответствует сдвигу потенциала водородного электрода при изменении pH на 12 единиц. На такую же величину изменяется в зависимости от pH и обратимый потенциал системы $C_2H_5OH - C_2H_4O$. Судя по этим данным, перенапряжение процесса окисления спирта на платине мало зависит от pH, что согласуется с результатами работы [13]. Это обстоятельство позволяет предположить, что медленная стадия процесса окисления протекает с участием ионов гидроксила или кислорода, адсорбированного на платине, и заключается, возможно, в окислении спирта адсорбированным на платине кислородом, либо в дегидрировании спирта с последующей ионизацией образующегося адсорбированного атомарного водорода или переходом его в воду. Для уточнения этого вывода необходимо более подробное исследование зависимости положения волны окисления спирта от pH раствора.

Исследование влияния размешивания на величину максимального тока $i_{макс}$ показывает, что последняя при концентрациях спирта 0,1—2,5 *моль/л* не зависит от скорости вращения электрода, и уже при небольших скоростях величина тока во много раз меньше рассчитанной по формуле В. Г. Левича. Это указывает, что скорость окисления этилового спирта на платине определяется не диффузией, а некоторой кинетической стадией процесса. Последний вывод подтверждается и тем, что на гладкой платине величина максимального тока приблизительно в 150 раз меньше, чем на платинированной, при аналогичной форме поляризационных кривых. Наконец, температурный коэффициент скорости реакции значительно выше,

чем для диффузионных процессов. Он составляет 0,06, что соответствует кажущейся энергии активации 10,3 *ккал/моль*.

Представляет особый интерес тот факт, что при низких концентрациях спирта ($5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) размешивание оказывает некоторое влияние на скорость окисления, а именно, с повышением скорости вращения электрода максимальный ток падает (рис. 4). Такая необычная зависимость плотности тока от интенсивности размешивания указывает на наличие своеобразного автокаталитического эффекта. Возможно, что какой-то промежуточный нестабильный продукт окисления, являясь более сильным восстановителем, чем исходный спирт, разрушает окисную пленку на платине и увеличивает активность электрода, а вследствие этого и скорость окисления. В результате размешивания продукты окисления удаляются из околоэлектродного слоя, концентрация восстановителя у поверхности электрода падает, и каталитическая активность платины снижается. Поэтому с увеличением скорости вращения электрода максимальный ток уменьшается. Этот эффект исчезает при более высоких концентрациях спирта, возможно, из-за заполнения поверхности электрода адсорбированными молекулами спирта. Каталитическое действие продуктов окисления наблюдалось и при окислении анилина на угольных анодах [21].

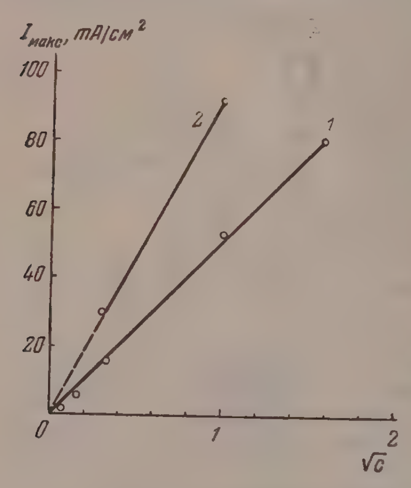


Рис. 5. Зависимость максимального тока от концентрации этилового спирта. Фон: *1* — 0,5 *N* H_2SO_4; *2* — 0,5 *N* NaOH

Зависимость максимального тока окисления этанола от его концентрации иллюстрируется рис. 5. Как видно, эта зависимость может быть приближенно охарактеризована степенной функцией с показателем 0,5.

Полученных результатов недостаточно для полного выяснения механизма процесса, но они все же позволяют сделать некоторые выводы относительно кинетики окисления спирта. При потенциалах, соответствующих восходящей ветви кривой, медленной стадией процесса является какая-то из стадий собственно электрохимической реакции, по-видимому, протекающей, как было указано выше, с участием адсорбированного кислорода. При потенциалах более положительных, чем потенциал максимума (0,7—0,8 V), скорость окисления лимитируется уже стадией, предшествующей электрохимической, вероятно, связанной с процессом адсорбции спирта платиной. В пользу последнего вывода говорит и найденная экспериментально зависимость между максимальным током и концентрацией: $i_{макс} = c^{0,5}$.

Исходя из представлений о роли адсорбционной стадии в процессе окисления, можно объяснить спад тока при более высоких положительных потенциалах. Адсорбция спирта протекает, вероятно, с достаточно большой скоростью только на активных участках поверхности. Уменьшение числа активных участков при более положительных потенциалах, как это было показано на примере окисления молекулярного водорода в работе А. Н. Фрумкина и Э. А. Айказяна [19], приводит к пассивации платины и к уменьшению скорости процесса.

Нами было также исследовано влияние анионов на скорость окисления спирта. При этом использовались KCl, KBr и NH_4CNS в кислой среде и KCl, KBr и KJ в щелочной. Полученные результаты представлены на рис. 6 и 7. В согласии с результатами В. Н. Модестовой [14], в кислой среде максимальный ток резко падает при добавлении Cl^-, Br^- и CNS^-

в щелочной среде влияние анионов, кроме J^-, выражено значительно слабее.

Снижение скорости окисления спирта в присутствии перечисленных анионов можно объяснить по аналогии с подобным явлением, наблюдаемым при процессе ионизации водорода [19]. Cl^-, Br^-, J^- и CNS^- обладают повышенной способностью к адсорбции на платине, в результате которой

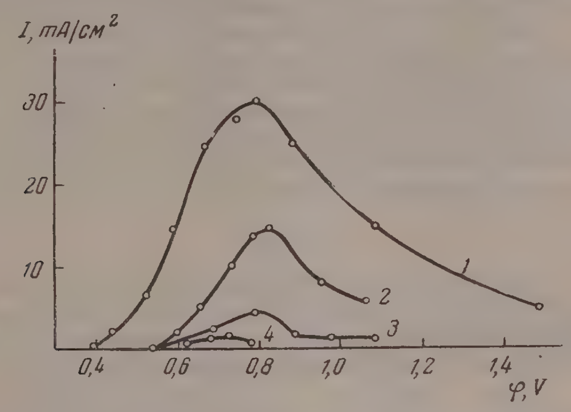


Рис. 6. Влияние анионов на окисление этилового спирта в кислой среде. Концентрация спирта 0,25 *моль / л*. Фон: *1* — 0,5 *N* H_2SO_4; *2* — 0,5 *N* $H_2SO_4 + 10^{-2}N$ KCl; *3* — 0,5 *N* $H_2SO_4 + 10^{-2}$ *N* KBr; *4* — 0,5 *N* $H_2SO_4 + 10^{-2}$ *N* NH_4CNS

наступает пассивация электрода. Пассивирующее действие растет в ряду $Cl^- < Br^- < J^-$ в соответствии с увеличением адсорбционной способности. С ростом положительного потенциала адсорбция анионов возрастает, и эффект пассивации увеличивается.

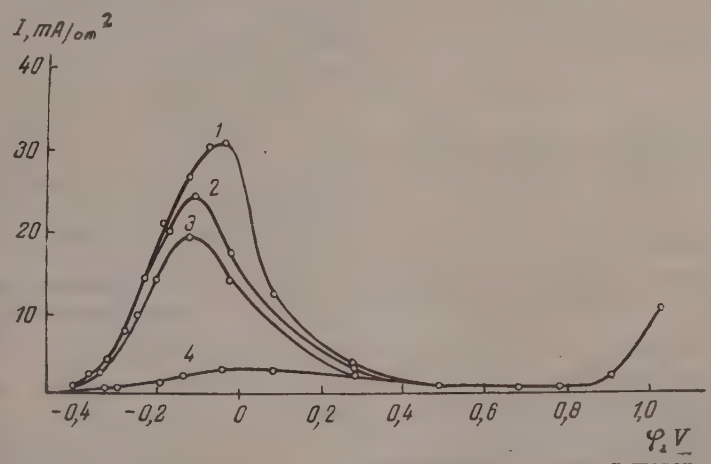


Рис. 7. Влияние анионов на окисление этилового спирта в щелочной среде. Концентрация спирта 0,1 *моль / л*. Фон: *1* — 0,5 *N* NaOH; *2* — 0,5 *N* NaOH + 0,25*N* KCl; *3* — 0,5 *N* NaOH + 0,25 *N* KBr; *4* — 0,5 *N* NaOH + 10^{-2}*N* KJ

В щелочной среде окисление спирта происходит при таких потенциалах, при которых поверхность платины заряжена, вероятно, отрицательно. Это препятствует адсорбции анионов, и их влияние сказывается меньше, чем в кислой среде, в которой окисление спирта протекает на положительно заряженной поверхности.

Интересно привести для сравнения некоторые ориентировочные данные по окислению первичного нормального бутилового спирта. Поляризационные кривые в 0,5 N H_2SO_4 имеют такую же форму, как и для этанола, но высота максимума в несколько раз меньше. Потенциал максимума 0,8—0,9 V.

Зависимость максимального тока от концентрации бутанола изображена на рис. 8. Как можно видеть, максимальный ток пропорционален концентрации в степени 0,3. Это обстоятельство указывает, по-видимому, на большее заполнение поверхности платины, чем в случае этилового спирта.

В присутствии 10^{-2} N HBr максимальный ток не зависит от концентрации бутанола; иначе говоря, процесс окисления оказывается реакцией нулевого порядка (в интервале концентраций 0,25—1 *моль/л*).

Выражаем благодарность А. Н. Фрумкину за предложение темы и ценные советы при обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс окисления гидрохинона и восстановления хинона на гладком платиновом вращающемся дисковом электроде в растворах KCl и Na_2SO_4 различной концентрации, подкисленных H_2SO_4. Показано, что предельный ток носит диффузионный характер.

2. Определена величина коэффициентов диффузии гидрохинона и хинона, которые в $2N$ KCl при 21° составляют соответственно $0{,}91 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$ и $1{,}10 \cdot 10^{-5}$ $см^2/сек$. Измерен температурный коэффициент диффузии.

3. Изучен процесс окисления этилового спирта на платинированном платиновом вращающемся электроде в растворах H_2SO_4 и NaOH. Высказано предположение, что при более положительных потенциалах, чем потенциал максимума поляризационной кривой, скорость реакции определяется скоростью активированной адсорбции спирта на платине. Измерен температурный коэффициент и определена кажущаяся энергия активации реакции.

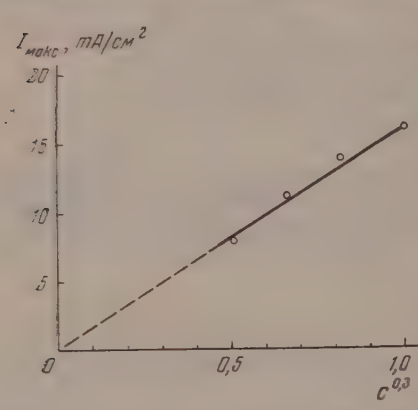


Рис. 8. Зависимость максимального тока от концентрации бутилового спирта. Фон 0,5 N H_2SO_4

4. Показано, что при малых концентрациях этанола ($5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) скорость окисления уменьшается с увеличением интенсивности размешивания, что указывает на автокаталитический характер процесса окисления.

5. Показано, что в присутствии анионов Cl^-, Br^-, J^- и CNS^- в кислой среде окисление спирта резко замедляется. В щелочной среде влияние анионов выражено значительно слабее.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 23.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 195[illegible]
2. Ю. Г. Сивер, Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 53, 1948.
3. Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 23, 428, 1949.
4. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН, 86, 1137, 1952.
5. E. Hogge, M. Kraichman, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 1431, 1954.
6. S. Glasstone, A. Hickling, Electrolytic Oxidation and Reduction, 19[illegible]
7. S. Lord, L. Rogers, Anal. Chem., 26, 284, 1954.

8. H. Laitinen, I. Kolthoff, Journ. Phys. Chem., 45, 1061, 1941.
9. O. Müller, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2992, 1947.
10. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, Зав. лаб., 15, 1291, 1949.
11. К. Брокман, Электрохимия органических соединений. Процессы электрохимического окисления и восстановления, Химтеоретиздат, 1937.
12. O. Dony-Henault, Zs. Elektrochem., 6, 533, 1900.
13. C. Marie, G. Lejeune, Journ. chim. phys., 26, 237, 1929.
14. В. Н. Модестова, Влияние галоидных анионов на течение некоторых электрохимических реакций, Диссертация, 1952.
15. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
16. E. Calvet, Journ. chim. phys., 44, 47, 1947.
17. C. Lin, E. Denton, H. Gaskill, G. Putnam, Ind. Eng. Chem., 43, 2136, 1951.
18. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, 26, 224, 1952.
19. А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН, 100, 315, 1955.
20. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.
21. Н. Е. Хомутов, С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 24, 1101, 1950.

THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION AND REDUCTION OF SOME ORGANIC COMPOUNDS AT THE ROTATING DISC ELECTRODE

***E. A. Aikazyan* and *Yu. V. Pleskov* (Moscow)**

Summary

The kinetics of the anodic oxydation of hydroquinone and ethyl and butyl alcohols and of the cathodic reduction of quinone were investigated with the help of a rotating disc electrode. Diffusion coefficients were calculated from the values of diffusion limiting currents on the basis of V. Levich's theory; the diffusion coefficients of hydroquinone and quinone in 2N KCl at 21° C are equal resp. to $0{,}91 \cdot 10^{-5}$ and $1{,}10 \cdot 10^{-5}$ cm^2/sec.

The velocity of oxydation of ethanol and butanol on platinum at sufficiently high positive potentials is limited by the activated adsorption step and decreases with increasing anodic polarisation. At small ethanol concentration ($5 \cdot 10^{-3}$ M) the oxydation rate decreases with increasing rotation speed which points to an autocatalytic mechanism of the process.

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ИНФРАКРАСНЫЕ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ 2-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА

Ю. Н. Шейнкер, В. В. Кушкин и И. Я. Постовский

Представление об амино-иминной таутомерии в ряду гетероциклических аминов было введено в химию А. Е. Чичибабиным в его классических работах по химии аминопиридина [1] и находило в дальнейшем свое подтверждение в целом ряде химических особенностей поведения этих соединений. Однако все факты, говорящие в пользу амино-иминной таутомерии, основывались лишь на результатах различных химических реакций, в которых участвовали эти соединения. Хотя эти факты несомненно являются очень важными, они вместе с тем не могут служить действительным доказательством таутомерного превращения аминосоединений в имино-соединения, так как образование продуктов реакции, имеющих строение производных имино-формы, в соответствии с современными представлениями [2] может быть обусловлено не только таутомерией, но и переносом реакционного центра в молекуле, имеющей до реакции амино-строение.

В связи с этим для выяснения вопроса о строении гетероциклических аминов и их таутомерии большой интерес представляет приложение физических и физико-химических методов исследования. Среди этих методов наиболее существенные результаты были получены при помощи спектроскопии, хотя не всегда и здесь выводы разных работ были достаточно однозначны.

Так, в работе Штека и Эвинга [3] на основании изучения ультрафиолетовых спектров аминопиридинов, аминохинолинов и аминоизохинолинов доказывается наличие в растворах иминной формы, в то время как спектральные данные Андерсона и Зегера [4] и Близнюкова [5] свидетельствуют об отсутствии имино-формы в растворах α- и γ-аминопиридина.

В работе Андьяла и Вернера [6] были рассмотрены инфракрасные спектры ряда гетероциклических аминов, в результате чего авторы пришли к выводу о том, что гетероциклические амины имеют «скорее амино-, чем имино-форму». Аналогичные выводы на основании инфракрасных или ультрафиолетовых спектров были сделаны также для таких соединений, как α-аминопиррол [7], 5-амино-1,2,4-тиодиазол [8], 5-аминотетразол [9].

В настоящей работе изучение вопросов амино-иминной таутомерии при помощи спектроскопии проведено в ряду 2-аминопроизводных тиазола. Такое исследование в ряду соединений, где в гетероциклическом ядре кроме азота находится еще и атом серы, должно было позволить выяснить, как влияет наличие этого атома на те таутомерные соотношения, которые имеют место для *N*-гетероциклических аминов.

Некоторые данные об инфракрасных спектрах и строении 2-аминотиазола имеются в отмеченной выше работе [6]. Однако эти данные, полученные для растворов в $CHCl_3$, охватывают ограниченную спектральную область и касаются лишь самого 2-аминотиазола, спектр которого сравнивался со спектром соединения с закрепленной иминотиазолиновой структурой (2-имино-3-метилтиазолина). Как указывают Андьял и Вернер, вывод о большей вероятности амино-строения 2-аминотиазола удается сделать лишь на основании сопоставления полос поглощения в высокочастотной области спектра (валентные колебания N—H), в то время как дан-

ные в области колебаний двойных связей и колебаний цикла интерпретировать оказалось затруднительно в связи с отсутствием материалов по характеристическим колебаниям тиазольного и тиазолинового ядра. Вместе с тем такой материал был бы весьма полезным при решении не только вопроса о таутомерии аминопроизводных тиазола, но и других структурных вопросов в ряду тиазола и тиазолина.

В работе, посвященной спектрам и строению ацетилированных производных 2-аминотиазола [10], двумя из нас совместно с С. Г. Богомоловым было показано, что эти производные обладают амино-строением (как в кристаллическом состоянии, так и в растворах) и что характерные для тиазольного кольца полосы в этих соединениях лежат в области 1520—1540 $см^{-1}$, а для тиазолинового кольца — в области 1590 $см^{-1}$. Однако эти данные не могли быть без проверки перенесены на неацетилированные амины тиазола, так как не было достаточных оснований считать, что на положении характеристических полос циклов не скажется наличие или отсутствие ацетильной группы.

В соответствии со всем этим в настоящей работе были исследованы инфракрасные и ультрафиолетовые спектры ряда аминопроизводных тиазола и тиазолина в кристаллическом и растворенном состоянии. Некоторые из исследованных соединений, а именно: *N*-метильные производные—служили эталонами для исследования, представляя собой соединения с «закрепленной» формой, исключающей таутомерные превращения. Данные по этим соединениям использовались для дальнейшего рассмотрения вопросов строения соединений, в которых возможны таутомерные формы.

Для установления характеристических полос поглощения тиазольного цикла и влияния замещения в цикле на положение этих полос были рассмотрены прежде всего спектры самого тиазола и его метильных производных.

В спектре тиазола (рис. 1) в области от 6 μ и выше имеется ряд четких интенсивных полос поглощения. Полосы поглощения в инфракрасном спектре хорошо совпадают по положению с линиями спектра комбинационного рассеяния, полученного нами для тиазола в растворе CCl_4:

Δν 3125 (4), 3093 (5), 1484 (1), 1382 (7), 1324 (2),
1242 (1), 1124 (2), 1044 (4), 867 (5), 612 (4),
403 (2), 357 (1), 256 (2) $см^{-1}$

На основании сопоставления со спектрами других циклических молекул (пиррол, тиофен, бензол) можно считать, что наиболее высокочастотная полоса в спектре в области, характерной для колебаний двойных связей и колец (1485 $см^{-1}$), относится к асимметричному колебанию тиазольного кольца. Для бензола эта полоса лежит при 1600 $см^{-1}$, в пирроле, по-видимому,— при 1575 $см^{-1}$, в тиофене спускается до 1515 $см^{-1}$ (влияние наличия в кольце тяжелого атома серы) и, наконец, в тиазоле имеет значение 1485 $см^{-1}$.

По мере последовательного замещения атомов водорода в цикле на метильные группы происходит смещение этой полосы в более высокочастотную область. Как видно из рис. 1, эта полоса в 2-метилтиазоле и 4-метилтиазоле смещается до 1505 и 1518 $см^{-1}$, в 2,4-диметилтиазоле — до 1532 $см^{-1}$, в 2,4,5-триметилтиазоле — до 1556 $см^{-1}$.

Смещение ν (*as*) тиазольного кольца при введении таких заместителей, как метильная группа, обусловлено взаимодействием колебаний кольца и боковой связи С—С, обладающих сравнительно близкими частотами. Это подтверждается сопоставлением спектров тиазола и 2-бромтиазола (рис. 1), где в области 1500—1300 $см^{-1}$ наблюдается практически полное совпадение полос. Низкое значение собственной частоты колебаний связи С—Br не позволяет этим колебаниям в сколько-нибудь заметной степени влиять на колебания кольца, в отличие от связи С—С в метилтиазолах.

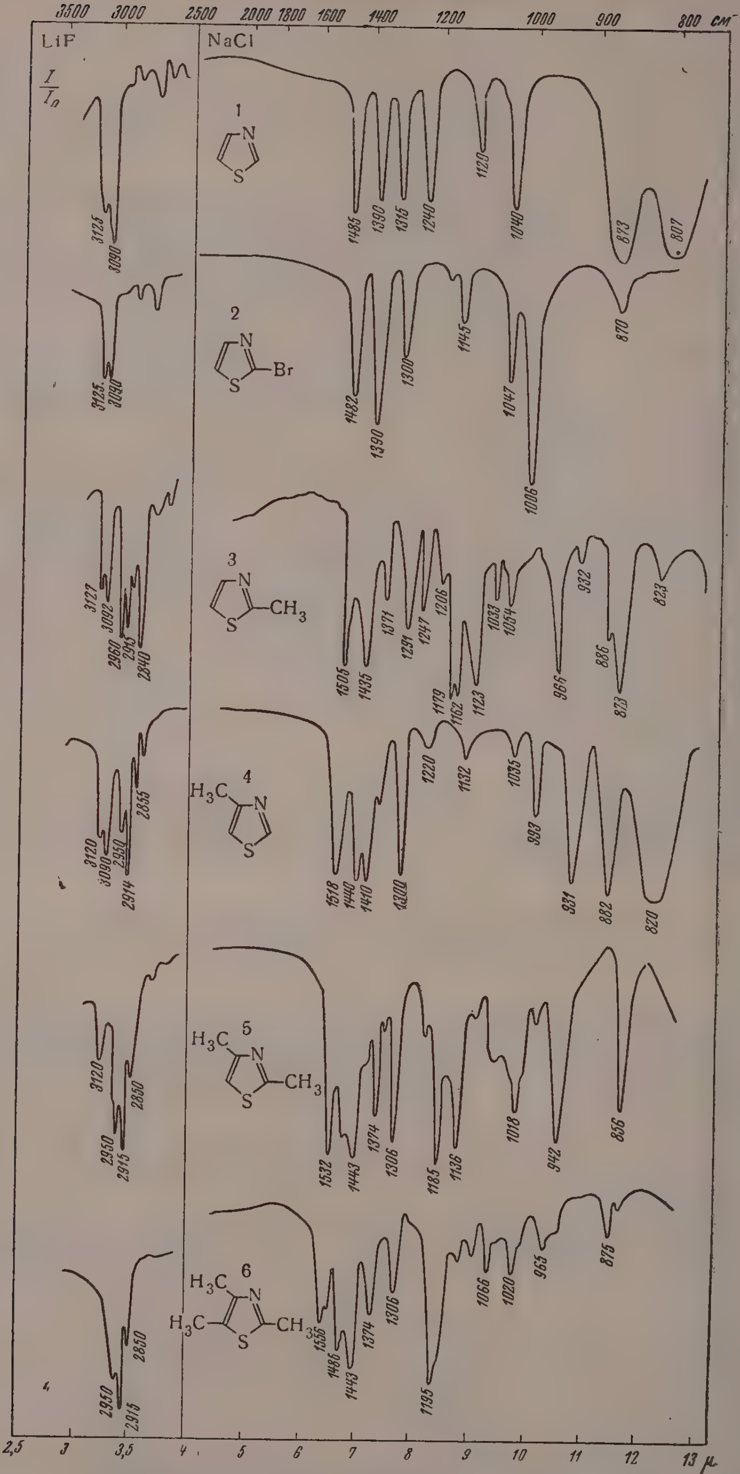


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — тиазола; *2*—2-бромтиазола; *3*—2-метилтиазола; *4*—4-метилтиазола; *5*— 2,4-диметилтиазола; *6*—2,4,5-триметилтиазола (все в жидком состоянии)

С другой стороны, смещение частот колебаний, характерных для тиазольного кольца, может быть в какой-то степени связано и с перераспределением электронной плотности в кольце в связи с электронодонорным характером метильных групп.

По мере метилирования тиазольного ядра происходит усложнение инфракрасного спектра соединений, число полос возрастает, и их отнесение становится тем более затруднительным. Можно лишь отметить, что две полосы — в области 1300—1315 и 860—880 *см*$^{-1}$ — довольно устойчиво сохраняют свое положение в замещенных тиазола и самом тиазоле и, таким образом, по-видимому, могут быть связаны с менее подверженными внешнему влиянию колебаниями тиазольного кольца. Последнее из этих колебаний — 860—880 *см*$^{-1}$— проявляется в виде одной из наиболее интенсивных линий в спектре комбинационного рассеяния тиазола и, возможно, отвечает симметричному колебанию тиазольного цикла. Полосы в области 1440—1380 *см*$^{-1}$, наблюдающиеся в метильных производных, обусловлены деформационными колебаниями групп CH_3.

В области валентных колебаний C—H в инфракрасном спектре тиазола наблюдаются две полосы — 3090 и 3127 *см*$^{-1}$ (в спектрах комбинационного рассеяния соответственно 3093 и 3125 *см*$^{-1}$). Рассмотрение спектров различных замещенных тиазола (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что полоса 3127—3125 *см*$^{-1}$ обусловлена валентным колебанием атома водорода в положении 5 тиазольного кольца, а полоса 3090—3093 *см*$^{-1}$— совпадающими (или мало отличающимися по частоте) полосами, характерными для колебаний C—H как в положении 2, так и 4. Следовательно, оба α-положения по отношению к азоту кольца (положения 2 и 4) являются близкими по свойствам (по крайней мере, с точки зрения характера связи C—H), в то время как положение 5 отличается большей «ненасыщенностью» (более высокое значение частоты C—H).

Данные для метилтиазолов могут рассматриваться как доказательство отсутствия таутомерии 2-метилтиазола, представление о которой было использовано [11] для объяснения повышенной реакционной способности метильной группы в положении 2. В спектрах 2-метил-, 2,4-диметил- и 2,4,5-триметилтиазолов наблюдаются полосы C—H, характерные лишь для метильных групп и тиазольного кольца (рис. 1), и отсутствуют полосы метиленовой группировки $=CH_2$(3070—3090 *см*$^{-1}$) и полосы, характерные для тиазолинового строения (см. ниже).

Проведенное рассмотрение спектров тиазола и его простейших производных позволяет выделить характерные для тиазольного ядра полосы поглощения и характер их смещения при введении заместителей. Наибольшее значение, с этой точки зрения, имеет самая высокочастотная полоса в области двойных связей (1485 *см*$^{-1}$ для тиазола и 1505—1560 *см*$^{-1}$ для метилтиазолов).

При переходе от метильных к аминопроизводным было необходимо раньше всего проверить, в какой степени эта полоса сохраняет свое положение при замене метильной группы на амино-группу. В ацетилированных производных 2-аминотиазола с закрепленным строением в качестве характерной полосы тиазольного кольца ранее нами была выявлена полоса 1540 *см*$^{-1}$ [10].

В данной работе были получены спектры более простых модельных соединений — 2-диметиламинотиазола и 2-диметиламино-4-метилтиазола, в которых исключалась возможность влияния на положение полос ацетильной группы. Оба соединения характеризуются наличием в спектре (рис. 2) интенсивной полосы 1560—1565 *см*$^{-1}$, которая хотя лежит несколько выше, чем аналогичная полоса других монозамещенных тиазола, все же находится в той же области и, по-видимому, может рассматриваться как $\nu(as)$ тиазольного кольца, несколько повышенная за счет накопления метильных групп в молекуле (аналогично повышению частоты в триметилтиазоле).

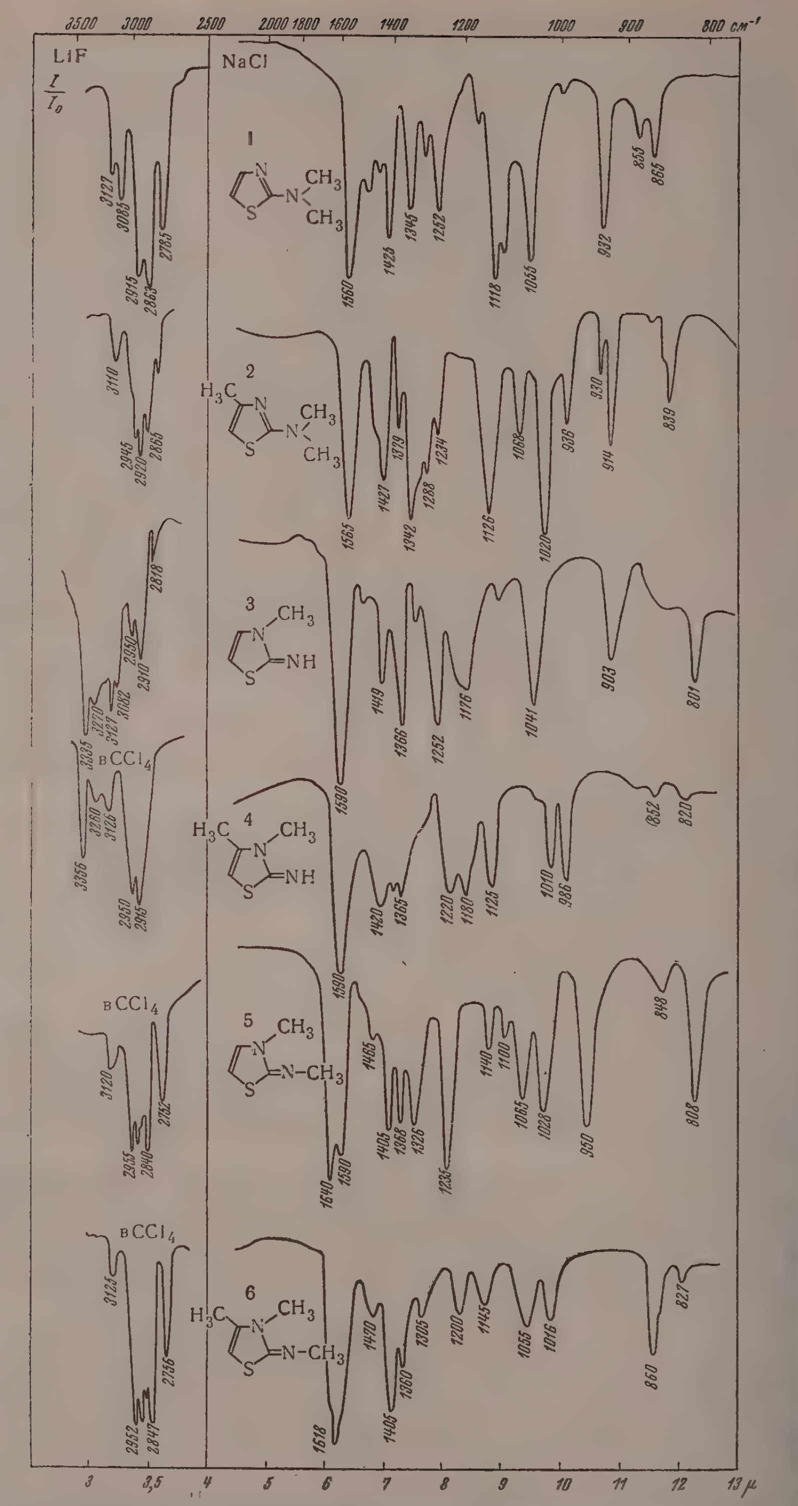


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: *1*—2-диметиламинотиазола; *2*—2-димети… амино-4-метилтиазола; *3*—2-имино-3-метилтиазолина; *4*—2-имино-3,4-диметилтиазолина; *5*—2-метилимино-3-метилтиазолина; *6*—2-метилимино-3,4-диметилтиазолина (*4* … *6* — в кристаллическом состоянии, остальные в жидком)

Следовательно, для разнообразных замещенных тиазола, включая и ıминопроизводные, характерным является наличие в спектре интенсивной юлосы поглощения в области 1505—1560 $см^{-1}$ и в зависимости от харак-'ера замещения — полос С—Н в области 3090 и 3125 $см^{-1}$.

Для выявления характерных полос тиазолинового цикла (отвечающего імино-форме исследуемого класса соединений) нами были исследованы пектры нескольких производных с закрепленным тиазолиновым строе-іием. На рис. 2 представлены инфракрасные спектры исследованных ıминотиазолинов.

Во всех этих соединениях в области 1500—1560 $см^{-1}$ отсутствуют по-юсы поглощения. Вместе с тем в несколько более высокочастотной об-іасти — 1590—1620 $см^{-1}$— появляются очень интенсивные полосы, оче-идно, характерные именно для тиазолиновой структуры. Полосы в этой бласти были ранее нами обнаружены и для ацетилированных иминотиа-олинов [10].

Интересно, что в иминосоединениях, где при иминном азоте имеется том водорода, полоса имеет значение 1590 $см^{-1}$, если же этот атом заменен а CH_3-группу, то наблюдается или раздвоение этой полосы (при отсут-твии CH_3-группы в 4-положении), или смещение ее в более высокочастот-ую область (при наличии CH_3-группы в 4-положении).

Наблюдаемые в спектрах тиазолинов полосы, по-видимому, следует рас-матривать как обусловленные характеристическими колебаниями свя-ей C = N и C=C.

Смещение полос в тиазолинах в более высокочастотную область по равнению с тиазолами связано с ослаблением сопряжения двойных свя-й в первых. По-видимому, каждая из двойных связей тиазолина — двой-ая связь цикла и боковой цепи — при отсутствии CH_3-групп при имин-ом азоте имеет близкие характеристические частоты, и обе полосы сли-ıются в одну ($\sim$1590 $см^{-1}$). Замещение водорода при иминном азоте повы-ает частоту иминной двойной связи — происходит раздвоение полосы; аличие CH_3-группы в положении 4 повышает и частоту двойной связи икла — обе полосы опять сливаются в одну (1618 $см^{-1}$).

Следует отметить, что повышение частоты колебаний в области двой-ых связей или расщепление полос в этой области наблюдается не только ри переходе от тиазольной к тиазолиновой структуре, но и в других слу-ıях при переходе от замкнутых в цикле сопряженных систем двойных зязей к системам с экзоциклической двойной связью (аминопиридин — иридонимин и т. п. [6]).

Все полученные данные были нами использованы при рассмотрении ектров 2-аминотиазола и некоторых его производных, для которых ожно было ожидать аминотиазольное или иминотиазолиновое таутомерное роение.

В инфракрасных спектрах 2-амино-тиазола и его 4-метил- и 4,5 диме-лпроизводных в кристаллическом состоянии (рис. 3) в области 1500—50 $см^{-1}$ наблюдаются две интенсивные полосы — 1630—1610 $см^{-1}$ и 00—1540 $см^{-1}$ (в некоторых соединениях эта полоса раздваивается). рвая полоса является характерной для первичных аминов [12] и отве-ет деформационному колебанию группы NH_2, вторая — находится отмеченной нами области полос, характерных для тиазольного кольца. ким образом как одна, так и другая полоса в этой области свидетель-зуют в пользу аминотиазольного строения как самого 2-аминотиазола, к и его метилзамещенных производных. В спектрах не обнаруживается ких-либо даже мало интенсивных полос в области, характерной для азолиновой формы молекул.

В области высоких частот в спектрах рассматриваемых соединений еется группа из 3—4 интенсивных полос (3480—3100 $см^{-1}$), которые, евидно, относятся к валентным колебаниям N—H связей в аминогруппе ?] (аналогично аминопроизводным других гетероциклов и анилину).

Имины тиазолина (рис. 2), имеющие незамещенный атом водорода при иминном азоте, обладают в этой области весьма отличным поглощением — для них характерна узкая интенсивная полоса 3360—3340 $см^{-1}$, отвечающая, валентному колебанию N—H связи при иминном азоте.

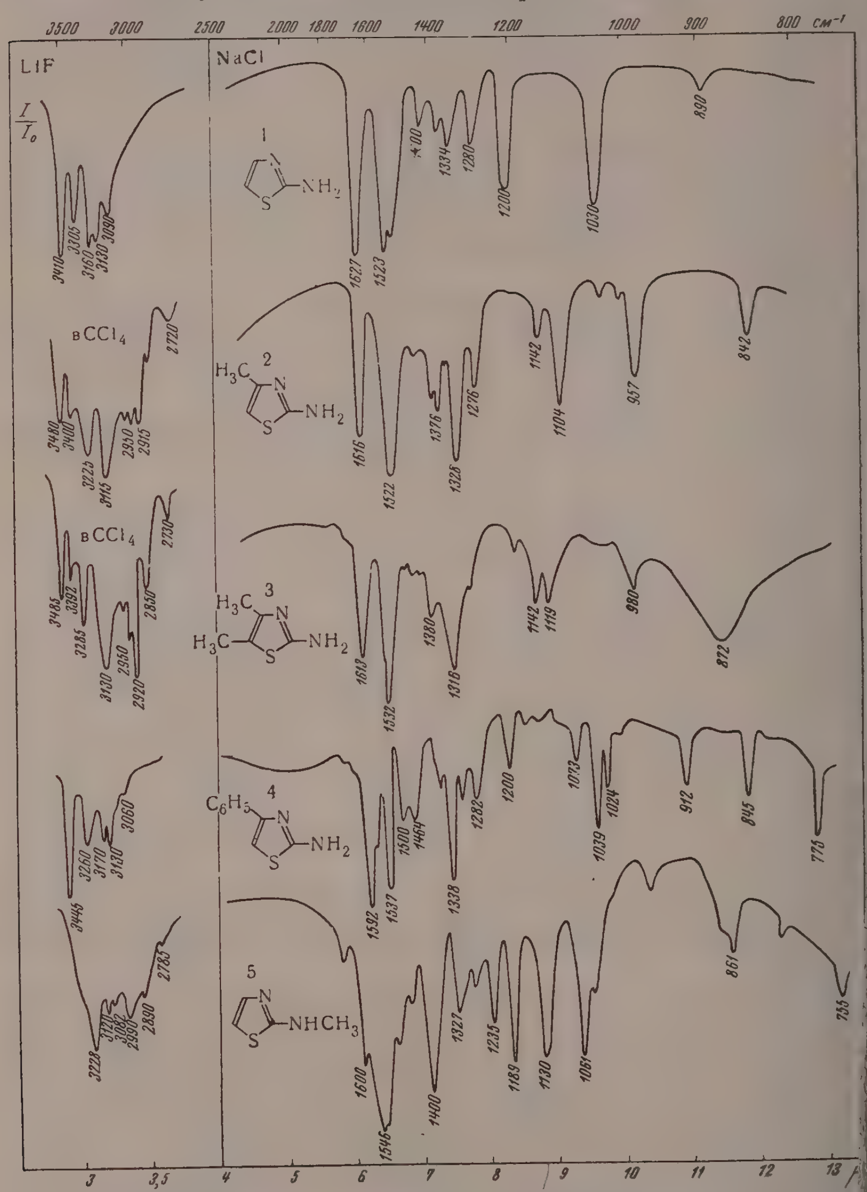


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения: *1*—2-аминотиазола; *2*—2-амино-4-мети тиазола; *3*—2-амино-4,5-диметилтиазола; *4*—2-амино-4-фенилтиазола; *5*—2-метиламин тиазола (*5* в жидком состоянии, остальные в кристаллическом)

Для 2-амино-4-фенилтиазола также характерно наличие в спект интенсивной «тиазольной» полосы 1537 $см^{-1}$, что говорит об аминотиазол ном строении этого соединения. Что касается второй полосы 1592 $см$

го она не может быть отнесена к тиазолиновой форме молекул (хотя и лежит в области, характерной для иминотиазолина), а является частотой деформационного колебания группы NH_2, несколько смещенной по сравнению с уже рассмотренными аминами в низкочастотную область.

Об этом свидетельствует как спектр вещества в высокочастотной области 3000—3500 $см^{-1}$ (призма LiF), характерный для группы NH_2 (полосы 3445, 3260, 3170 $см^{-1}$), так и то соображение, что одновременное присутствие в кристаллическом веществе двух таутомерных форм можно считать исключенным, а наличие тиазольной формы (полоса 1537 $см^{-1}$) не вызывает сомнений.

2-Метиламинотиазол также имеет тиазольное строение (интенсивная полоса 1546 $см^{-1}$, отвечающая тиазольному кольцу). Мало интенсивное поглощение при 1600 $см^{-1}$ должно быть отнесено к колебаниям системы $C_{ар}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-C$; подобная полоса наблюдается, например, во вторичных ароматических аминах [12].

Повышение «тиазольной» частоты с 1523 $см^{-1}$ в 2-аминотиазоле до 1546 $см^{-1}$ в 2-метиламинотиазоле и 1565 $см^{-1}$ в 2-диметиламинотиазоле обусловлено электронодонорным характером метильных групп, вызывающих смещение электронного облака молекулы в направлении тиазолинового строения

Таким образом, из данных инфракрасных спектров следует, что 2-аминотиазол и исследованные в работе его производные в кристаллическом состоянии имеют амино-, а не иминостроение. Этот вывод не мог быть без дополнительных исследований перенесен и на растворы аминопроизводных тиазола, где соотношения могли быть существенно иными и где не исключалась возможность одновременного наличия двух таутомерных форм или даже одной иминной таутомерной формы.

Так как исследование растворов при помощи инфракрасных спектров представляло существенные трудности (относительно низкая растворимость многих исследуемых соединений на холоду, сильное поглощение инфракрасного излучения растворителями и т. п.), мы использовали для изучения строения соединений в растворах ультрафиолетовые спектры поглощения.

Сам тиазол (рис. 4) имеет в различных растворителях (спирт, диоксан) интенсивную и вместе с тем относительно узкую полосу поглощения с $\lambda_{макс}$ 233—232 $m\mu$; $\lg\varepsilon$ 3,59—3,52.

Замещение атомов водорода в положениях 2 и 4 на CH_3-группу или Br сдвигает поглощение в сторону более длинных волн (для 2-бромтиазола $\lambda_{макс}$ 247 $m\mu$, для 4-метилтиазола $\lambda_{макс}$ 243 $m\mu$).

Дальнейший сдвиг в ту же сторону с ростом интенсивности наблюдается для 2-диметиламинотиазола — закрепленной амино-формы, при сохранении прежней конфигурации полосы поглощения.

Весьма отличен вид кривых поглощения тиазолиновых производных (рис. 5). Полоса поглощения иминотиазолинов значительно расширена по сравнению с соединениями тиазольного ряда и не имеет симметрии в связи с наличием в коротковолновой области второй полосы поглощения, что обычно обуславливает весьма пологий спад кривой с этой стороны. Главный максимум обычно лежит примерно в той же области, что и в диметиламинотиазоле и имеет значение $\lambda_{макс}$ 260 $m\mu$, $\lg\varepsilon$ 3,8—3,9, второй максимум, проявляющийся в виде более или менее пологого спада, находится в интервале 230—250 $m\mu$.

В разных растворителях кривые поглощения иминотиазолинов заметно

отличаются (в противоположность тиазольным производным, спектры которых мало зависят от растворителя). Так интенсивность более длинноволновой полосы ($\lambda_{макс}$ 260—270 mμ) падает, а коротковолновой ($\lambda_{макс}$230—240 mμ) — возрастает в ряду растворителей — спирт, диоксан, н-гептан (рис. 6—8).

Необходимо отметить, что все эти особенности спектров иминотиазолиновых производных остались неотмеченными в недавно опубликованной

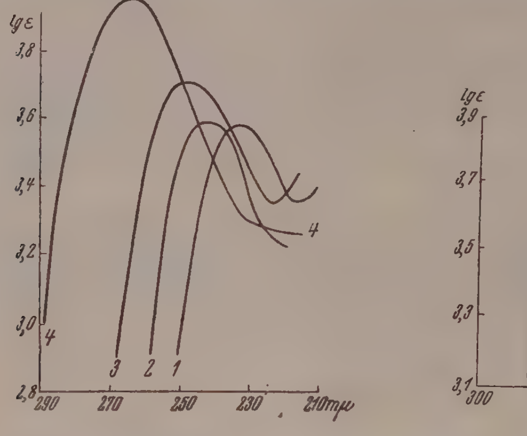


Рис. 4

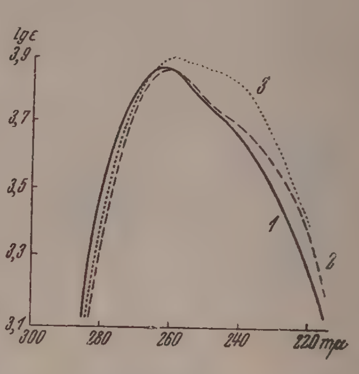


Рис. 5

Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — тиазола; *2* — 2-метилтиазола; *3*—2-бромтиазола; *4*—2-диметиламинотиазола (все в спирте)

Рис. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1*—2-имино-3,4-диметилтиазолина; *2* -2-имино-3-метилтиазолина; *3*—2-метилимино-3-метилтиазолина (все в спирте)

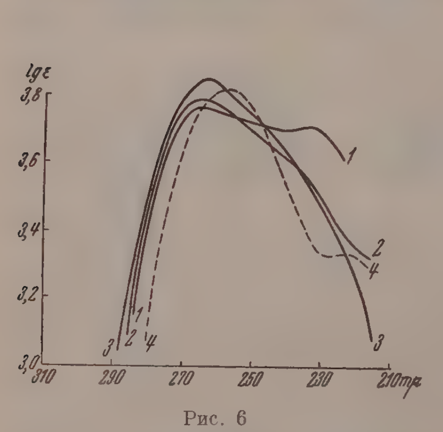


Рис. 6

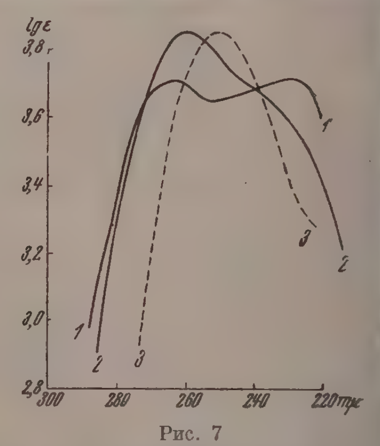


Рис. 7

Рис. 6. Ультрафиолетовый спектр поглощения 2-имино-3,4-диметилтиазолина: *1*— в н-гептане; *2* — в диоксане; *3* — в спирте; *4* — в 0,1 *N* HCl в воде

Рис. 7. Ультрафиолетовый спектр поглощения 2-имино-3-метилтиазолина: *1*— в н-гептане; *2* — в спирте; *3* — в 0,1 *N* HCl в воде

работе [13], посвященной ультрафиолетовым спектрам производных 2-аминотиазола и 2-иминотиазолина. Так как в этой работе приведено и обсуждается лишь положение главного максимума поглощения веществ в спирте, авторы не находят ощутимого различия в спектрах аминотиазолов и иминотиазолинов. При рассмотрении же всей кривой поглощения видно заметное отличие в поглощении тем и другим классом соединений.

Различие между амино- и имино-формами особенно четко удается наблюдать по изменению характера спектра при солеобразовании, имеющем место в кислых растворах. Для самого тиазола, равно как и его метильных и аминопроизводных с закрепленным строением в кислых растворах (0,1 *N* HCl), наблюдается лишь незначительное изменение положения полосы поглощения. Это однотипное спектральное поведение самого тиазола и его метил- и аминопроизводных при солеобразовании, с учетом данных

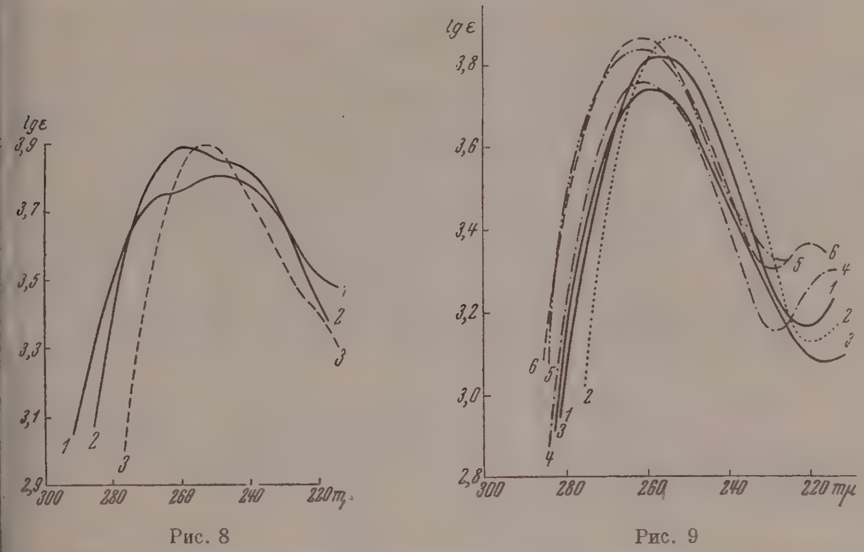


Рис. 8

Рис. 9

Рис. 8. Ультрафиолетовый спектр поглощения 2-метилимино-3-метилтиазолина: *1* — в диоксане; *2* — в спирте; *3* — в 0,1*N* HCl в воде

Рис. 9. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1*—2-аминотиазола в диоксане; *2*—2-аминотиазола в 0,1*N* HCl в воде; *3*—2-амино-4-метилтиазола в спирте; *4*—2-амино-4-метилтиазола в 0,1 *N* HCl в воде; *5*—2-метиламино-4-метилтиазола в спирте; *6*—2-метиламино-4-метилтиазола в 0,1 *N* HCl в воде

М. Л. Гольдфарба, О. Н. Сеткиной и А. Д. Данюшевского [14] о характере смещения полос поглощения при образовании йодметилатов аминопиридина по кольцевому и аминному атому азота, позволяет сделать заключение, что присоединение протона при солеобразовании в тиазольных производных идет к кольцевому атому азота, независимо от того, имеется ли еще в молекуле атом азота аминогруппы, или нет.

Тиазолиновые производные существенно изменяют поглощение при переходе от нейтральных к кислым растворам — исчезает коротковолновая полоса поглощения, и, как следствие этого, сужпвается (при некотором смещении максимума в сторону коротких волн) длинноволновая полоса поглощения, принимающая вид обычной тиазольной полосы (рис. 6—8). Следовательно, здесь солеобразование связано с существенным изменением электронного строения молекулы, с переходом ее в тиазольную форму, что может быть лишь в случае, если присоединение протона происходит к иминному азоту

$$\text{(тиазолиновый цикл: } N-CH_3,\ =NH,\ S) \xrightarrow{H^+} \text{(тиазольный цикл: } \overset{+}{N}-CH_3,\ -NH_2,\ S)$$

Очевидно, что в аминотиазолах кольцевой азот является более основным (прочнее удерживает протон), в то время как в иминотиазолинах бо́льшими основными свойствами обладает иминный атом азота.

Вид спектров иминотиазолинов в нейтральных средах, несомненно, в значительной степени обусловлен имеющим место присоединением протона к молекулам этих веществ в растворителях, способных хотя бы и в небольшой степени служить источником протонов (спирт, недостаточно сухой диоксан).

Наблюдаемые нами закономерности в ряду производных тиазола аналогичны закономерностям, найденным Я. Л. Гольдфарбом с сотрудниками [13, 14] для пиридиновых производных.

Для целей нашего исследования различное поведение амино- и иминосоединений при переходе от нейтральных к кислым растворам служило дополнительной характеристикой, позволяющей определять присутствие амино- или имино-форм 2-аминотиазола или его производных в растворе.

Изучение спектров соединений, для которых в растворе можно было ожидать наличие двух таутомерных форм—аминотиазольной и иминотиазолиновой—показывает, что и в этих условиях исследуемые вещества имеют аминотиазольную форму. В спектрах 2-аминотиазола, 2-амино-4-метилтиазола и 2-метиламинотиазола (рис. 9) имеется лишь одна достаточно узкая полоса поглощения с $\lambda_{макс}$ 255—260 $m\mu$; lgε 3,7—3,9, совершенно аналогичная полосе, наблюдаемой в рассмотренных выше закрепленных тиазольных производных. Эта полоса практически не смещается и не изменяет своей конфигурации при переходе к кислым растворам (рис 9).

Следовательно, вторая иминная таутомерная форма в растворах спектроскопически не обнаруживается.

Существование 2-аминотиазолов, равно как и других *N*-гетероциклических аминов в амино-форме, мы считаем обусловленным кислотно-основным характером амино-иминного таутомерного равновесия.

Из двух таутомерных форм

N — NH_2 ⇄ NH = NH
S S

большей основностью должна обладать имино-форма, что следует и[з] сравнения химических свойств амино- и имино-соединений [8, 15] и и[з] непосредственных измерений констант основности метилированных произ[-] водных той и другой формы [16].

С другой стороны, выше уже было показано, что центром солеобразо[-] вания в гетероциклических аминах является атом азота, а в имино[-] соединениях — иминный атом азота. Отсюда вытекает, что иминны[й] азот обладает бо́льшими основными свойствами (прочнее удержива[ет] протон), чем кольцевые атомы азота, как в имино-, так и в аминосоедине[-] ниях.

Эти соотношения в основности разных атомов азота в молекуле, спо[-] собной к амино-иминой таутомерии, приводят к обязательному переход[у] протонов от кольцевого атома азота к иминному, что практически связан[о] с превращением всей (или почти всей) иминной таутомерной формы в ами[н-] ную. Обратный переход в обычных условиях не сможет иметь места дл[я] исследованных соединений, так как он потребует отрыва протона от атом[а], с которым связь прочнее, и присоединения его к атому, где связь слабе[е].

Поэтому таутомерное равновесие в случае обычных гетероциклически[х] аминов должно быть сдвинуто в сторону амино-формы в такой степен[и], в какой константа основности имино-формы (атом, ответственный за сол[е-] образование,— иминный азот) превосходит константу основности амин[о-] формы (атом, ответственный за солеобразование,— кольцевой азот). Н[а] основании имеющихся в литературе [16] ориентировочных оценок осно[в-] ности той и иной формы (данные для метильных производных закрепле[н-] ного строения) это отношение имеет порядок $10^4 : 1$ в пользу амино-форм[ы].

го отвечает такому содержанию имино-формы в равновесной системе, ко-рое не удается пока обнаружить спектральным методом.

Вместе с тем, однако, концентрация имино-формы, которую можно жидать из этих соображений в случае амино-иминной таутомерии, в рас-ворах еще такова, что не может быть исключена возможность протека-ия реакций через стадию таутомерного превращения амино-формы в ими-о-форму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры поглощения были получены при помощи инфракрасных гистрирующих спектрометров, ИСП-14б и ИКС-11 с призмами из NaCl (область 2,5—3μ) и LiF (область 2,5—4 μ).

Вещества в кристаллическом состоянии снимались в виде суспензий (паст) с поли-торуглеводородом (2,5—7,4μ) и вазелиновым маслом (7,4—13 μ). Жидкие вещества следовались в виде тонких слоев 0,01—0,02 *мм*. Измерения в области призмы LiF ряде случаев производились для растворов соответствующих соединений в CCl_4.

Ультрафиолетовые спектры поглощения были промерены на кварцевом спектро-отометре СФ-4. Измерялись растворы в спирте, диоксане, н-гексане; там, где это тре-овалось, в 0,1*N* HCl в воде.

Вещества для исследования были синтезированы по следующим методам.

Тиазол был получен восстановлением 2-бромтиазола цинковой пылью [17], перед сследованием препарат тщательно высушивался над BaO: т. кип. 117°, пикрат т. пл. 51°. 2-Бромтиазол получался диазотированием 2-аминотиазола и заменой диазогруппы а бром [18]; т. кип. 74°/22 *мм* рт. ст.

2-Метилтиазол был получен при конденсации тиоацетамида и хлорацетальдегида присутствии бензола и уксусного ангидрида [19], т. кип. 129—130°.

4-Метилтиазол получался конденсацией формамида с хлорацетоном в присутствии тисернистого фосфора (19], т. кип. 131—132°. Аналогично конденсацией ацетамида бромацетоном был получен 2,4-диметилтиазол (т. кип. 143—144°) и конденсацией цетамида с метил-α-бромэтилкетоном - 2,4,5-триметилтиазол (т. кип. 67°/20 *мм* рт. ст.). се метилтиазолы перед исследованием высушивались над BaO или KOH.

2-Аминотиазол (т. пл. 90°) и 2-амино-4-метилтиазол (т. пл. 44°) синтезировались по рауману [20], 2-амино-4-фенилтиазол получен из хлорацетофенона и тиомочевины, пл. 148°.

2-Метиламинотиазол получался при конденсации метилмочевины и хлорацеталя. кип. 103—104°/8—9 *мм* рт. ст., 2-диметиламинотиазол — при взаимодействии 2-ромтиазола с диметиламином в спиртовой среде при 100° в запаянной трубке, т. кип. 8,5—89,5°/20 *мм* рт. ст.

2-Имино-3-метилтиазолин (т. кип. 96°/2 *мм* рт. ст.) и 2-имино-3,4-диметилтиазо-ин (т. пл. 47°) получались метилированием и последующим гидролизом соответствую-их 2-ацетамидотиазолов [21], 2-метилимино-3-метилтиазолин (т. кип. 85—86°/5 *мм* . ст.) и 2-метилимино-3,4-диметилтиазолин (т. пл. 96°) получены конденсацией *NN'*-иметилтиомочевины с хлорацеталем и соответственно хлорацетоном [22].

Все вещества перед измерениями тщательно очищались путем перегонки или пере-ристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. С целью изучения строения 2-аминопроизводных тиазола исследо-аны инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения самого тиа-ола, метилтиазолов, 2-аминотиазолов и 2-иминотиазолинов.

2. На основании рассмотрения спектральных данных для модельных оединений выявлены полосы поглощения, характерные для аминотиа-ольной и иминотиазолиновой таутомерных форм

3. Показано, что 2-аминотиазол и его производные имеют в свободном ристаллическом состоянии и в растворах амино-, а не имино-троение.

4. Отмечено, что в 2-метилтиазоле и его метильных производных отсут-твуют признаки существования таутомерной метиленовой формы.

5. Показано, что солеобразование (присоединение протона) идет в ряду минотиазолов по кольцевому, а в ряду иминотиазолинов — по внеколь-евому (иминному) атому азота.

6. Существование 2-аминотиазольных производных в форме аминов, а не иминов объяснено с точки зрения приложения закономерностей кислотно-основного протолитического равновесия к амино-иминной таутомерии.

Химико-фармацевтический
институт им. С. Орджоникидзе
Москва
Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
25.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, Р. А. Коновалова, А. А. Коновалова, ЖРФ-ХО, **53**, 193, 1921.
2. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Журн. общ. химии, **25**, 41, 1955.
3. E. A. Steck G. W. Ewing, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 3397, 1948.
4. L. C. Anderson, N. V. Seeger, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 340. 1949.
5. В. И. Близнюков, Журн. общ. химии, **22**, 1204, 1952.
6. C. L. Angyal, R. Werner, Journ. Chem. Soc., 2911, 1952.
7. C. A. Grob, H. Utzinger, Helv. chim. Acta, **37**, 1256, 1954.
8. J. Goerdeler, Ber., **87**, 57, 1954.
9. D. Morphy, J. Picard, Journ. org. Chem., **19**, 1907, 1954.
10. С. Г. Богомолов, Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский, ДАН, **93**, 277, 1953.
11. H. Erlenmeyer, H. Weber, Helv. chim. Acta, **21**, 863, 1938; **31**, 1142, 1948.
12. L. Bellamy, The Infra-red Spectra of Complex Molecules. L., 1954.
13. W. Wilson, R. Wooden, Journ. Chem. Soc., 2943, 1955.
14. Я. Л. Гольдфарб, О. Н. Сеткина, Я. А. Данюшевский, Журн. общ. химии, **18**, 124, 1948.
15. Я. Л. Гольдфарб, М. А. Прянишникова, К. А. Жукова, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 145, 1953.
16. S. J. Angyal, C. L. Angyal, Journ. Chem. Soc., 1461, 1952,
17. P. Schotzmann, Lieb. Ann., **261**, 13, 1891.
18. K. Ganapathi, A. Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., **A22**, 362, 1945.
19. R. P. Kurkjy, E. V. Brown, Journ. Amer. Chem. Soc., **74**, 5778, 1952.
20. V. Traumann, Lieb. Ann., **249**, 31, 1888.
21. В. В. Кушкин, И. Я. Постовский, ДАН, **93**, 63, 1953.
22. E. Näf, Lieb, Ann., **265**, 108, 1891.

TAUTOMERISM OF SOME DERIVATIVE HETEROCYCLIC COMPOUNDS

II. TNE INFRA-RED AND ULTRA-VIOLET SPECTRA AND THE STRUCTURE OF THE 2-AMINO DERIVATIVES OF THIAZOLE

Yu. N. Sheinker, V. V. Kushkin* and *I. Ya. Postovskiĭ *(Moskow, Sverdlovsk)*

Summary

In order to investigate the structure of 2-amino derivatives of thiazole the infra-red and ultra-violet spectra of the parent thiazole, the methylthiazoles, 2-aminothiazoles and the 2-iminothiazolines were studied. Absorption bands were noted in the spectra characteristic of the aminothiazole and iminothiazoline tautomeric forms and it was shown that 2-aminothiazole and its derivatives both in the free crystalline state and in solution possess the amino and not the imino structure. The tautomeric methylene form was found to be absent in 2-methylthiazole. The formation of salts in the 2-aminothiazole series occurs at the ring nitrogen, whereas in the 2-iminothiazolines it takes place at the non-cyclic nitrogen atom. The data obtained are interpreted from the viewpoint of application of acid-base equilibrium laws to amino-imino tautomerism.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ — ХЛОРОФОРМ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 600, 500 И 400 *мм* рт. ст.

А. Г. Натрадзе и К. Е. Новикова

По экспериментальным данным Лека [1] система метанол хлороформ разует азеотропную смесь, которая при давлении 760 *мм* содержит ,5 вес.% хлороформа и кипит при 53,5° С. Азеотропные данные при угих давлениях для этой системы в литературе отсутствовали.

Как нами установлено, зависимость между давлением, температуй кипения и составом азеотропа может быть выражена графически виде прямой линии в пространстве в системе прямоугольных коорди-

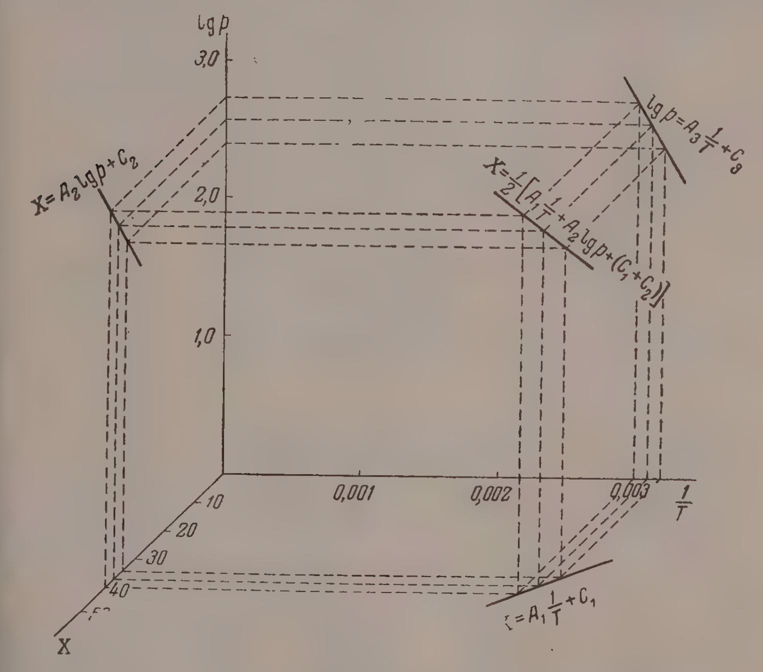


Рис. 1. Зависимость между давлением, температурой кипения и составом азеотропа

(рис. 1), если откладывать по оси абсцисс состав азеотропа (x) ол. %, по оси ординат — обратные значения абсолютной температу- (1/T), а по оси аппликат — логарифм давления (lg p).

Зависимость между этими тремя параметрами может быть выражена литически уравнением прямой в общем виде

$$2x - A_1\frac{1}{T} - A_2\lg p - (C_1 + C_2) = 0, \tag{1}$$

A_1, A_2, C_1 и C_2— постоянные для данной системы.

Проекции пространственной прямой на соответствующие плоскости координат представляют собой прямые линии, определяющие зависимост состава азеотропа от давления и температуры кипения, а также изменени температуры кипения азеотропа с давлением.

Зависимость состава азеотропа от давления в системе координат $x - \lg p$ определяется следующей формулой:

$$x = A_2 \lg p + C_2. \quad (2$$

Исходя из большого числа известных экспериментальных данных нами установлено, что для систем, образованных из компонентов, скрыты теплоты испарения которых значительно отличаются друг от друга (п 400—2500 *кал/моль*), коэффициент A_2 в среднем равен 0,2 и колеблетс в большинстве случаев в пределах 0,1 ÷ 0,2. Для систем, образованны из компонентов с небольшой разностью скрытых теплот испарения (75- 300 *кал/моль*), коэффициент A_2 в среднем равен 0,02 и может колебатьс в пределах 0,02 ÷ 0,08.

Поэтому, зная разность скрытых теплот испарения компонентов, за даемся коэффициентом A_2, и, подставляя значение одной точки в формул (2), находим C_2. Так может быть определена в первом приближении зави симость состава азеотропа от давления.

Зависимость температуры кипения азеотропа от давления в перв приближении определяется еще проще. По одной известной точке и угл наклона 45° $\left(\text{при соотношении масштабов } M_{\lg p} : M_{1/T} = \frac{1}{50} : \frac{0{,}000}{10}\right.$ проводится прямая, которая и будет выражать зависимость температу кипения азеотропа от давления в системе координат $\lg p - \frac{1}{T}$.

Приближенный метод расчета был применен при изучении систе метанол — хлороформ.

РАСЧЕТНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СИСТЕМЫ МЕТАНОЛ—ХЛОРОФОРМ

Скрытая теплота испарения метанола равна 8410 *кал/моль*, а хло форма 7003 *кал/моль* [2]. Так как разность скрытых теплот испаре значительная (1407 *кал/моль*), коэффициентом A_2 задаемся в пред 0,1÷0,2. Подставляя значение одной точки (при давлении 760 *мм* рт. в формулу (2), определяем C_2 и затем составы азеотропа при давле 600, 500 и 400 *мм* рт ст. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные данные состава и температур кипения азеотропной смеси метанол — хлороформ

Давление в *мм* рт. ст.	Состав в мол. долях хлороформа			Темп. кипения в °С
	$A_2 = 0{,}1$	$A_2 = 0{,}15$	$A_2 = 0{,}2$	
600	0,661	0,666	0,671	48,4
500	0,669	0,678	0,687	44,3
400	0,679	0,693	0,707	39,4

Для определения температур кипения азеотропных смесей при выб ных давлениях в системе координат $\lg p - \frac{1}{T}$ через точку, отвечающую ным при давлении 760 *мм* рт. ст., проводим прямую под углом 45°. По аб сам точек прямой, ординаты которых соответствуют давлениям 600 5 и 400 *мм*, определяем температуры кипения азеотропных смесей при давлениях. Полученные данные приведены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ ДАННЫЕ

Для экспериментального определения азеотропных данных нами были спользованы продажные препараты хлороформа и метанола, которые одвергались дополнительной очистке. Хлороформ промывался 5%-ным аствором перманганата калия, несколько раз водой, высушивался над рокаленным хлористым кальцием и перегонялся в лабораторной тарельчатой колонне диаметром 24 *мм*, высотой 1,3 *м*, содержащей 50 тарелок. Іетанол дважды перегонялся в лабораторной насадочной колонне диаметом 30 *мм*, высотой 2 *м*, наполненной стеклянными кольцами Рашига диаетром 5 *мм*. При ректификации отбирались фракции, кипящие в пределах ,1 ÷ 0,2° С. Очищенные таким образом вещества имели следующие контанты: хлороформ, т. кип. 61,2° (760 *мм*), d_4^{20} 1,489, n_D^{19} 1,446; метанол, . кип. 64,6 (760 *мм*), d_4^{20} 0,793, n_D^{20} 1,3284. В литературе [3] для указаных веществ приводятся следующие данные: хлороформ, т. кип. 61,2° 760 *мм*), d_4^{20} 1,489, n_D^{19} 1,4457; метанол, т. кип. 64,7° (760 *мм*), d_4^{20} 0,792, n_D^{20} 1,3288.

Для измерения точек фазового равновесия нами был изготовлен приор конструкции проф. В. А. Киреева, Ю. Н. Шейнкера и Е. М. Переслени 4—6]. Прибор (рис 2) представлял собой эбулиоскоп, в котором пары осле конденсации в холодильнике поадали в приемник *1*. Конденсат из примника возвращался в основной сосуд *2* о узкому капилляру *3*. Объем основного осуда *2* составлял около 100 *мм*. Количество конденсата, задерживаемого в примнике, равнялось 1,5 *мл*. Обогрев проводился при помощи глицериновой ани. Разрежение в приборе создавалось одоструйным насосом и поддерживалось остоянным при помощи маностата. Оста-

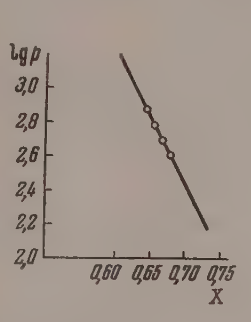


Рис. 2

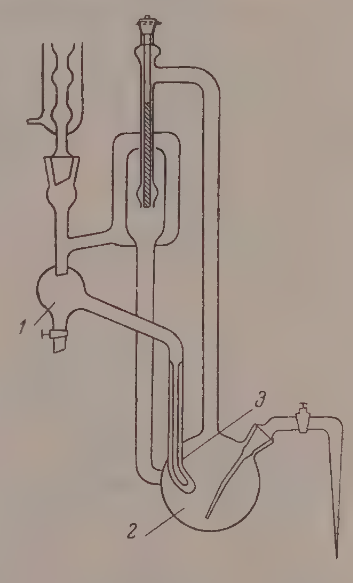


Рис. 3

чное давление измерялось ртутным манометром. Атмосферное давление змерялось при помощи ртутного барометра с точностью до 0,1 *мм* рт. ст. емпература кипения измерялась при помощи термометров Аншюца.

Методика определения точек фазового равновесия ничем не отличалась описанной в цитированной работе [5].

Определение состава конденсата (паровой) и жидкой фазы производиось по удельному весу, измеренному в пикнометрах емкостью 1 *мл* при ° С. Для этого первоначально была получена соответствующая калибовочная кривая. Экспериментальные данные для построения калиброчной кривой приведены в табл. 2.

Полученные экспериментальные данные точек фазового равновесия системы метанол — хлороформ при давлениях 600, 500 и 400 *мм* рт. ст. приведены в табл. 3.

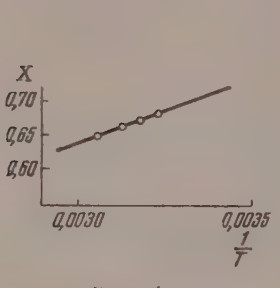


Рис. 4.

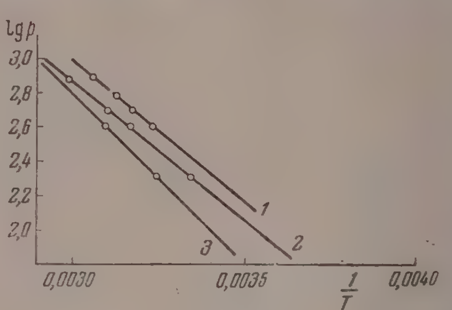


Рис .5. *1* — азеотроп; *2* — хлороформ *3* — метанол

Таблица 2

Удельный вес смеси метанол — хлороформ при 20 °С

Содержание хлороформа в вес. %	Удельный вес г/см	Содержание хлороформа в вес. %	Удельный вес г/см
0	0,793	60,08	1,101
9,34	0,827	69,72	1,172
19,50	0,876	80,65	1,266
29,26	0,915	90,02	1,372
39,15	0,969	100	1,489
48,80	1,028		

Полученные данные для азеотропов метанол — хлороформ приведены в табл. 4. Как видно, они хорошо согласуются с расчетными данными табл. 1.

Таблица 3

Упругости паров смеси метанол — хлороформ

600 *мм*			500 *мм*			400 *мм*		
Т. кип.	Вес. % хлороформа		Т. кип.	Вес. % хлороформа		Т. кип.	Вес. % хлороформа	
	в жидкости	в парах		в жидкости	в парах		в жидкости	в парах
59,1	0	0	54,7	0	0	49,9	0	0
57,5	10	21,5	53,1	9	22,5	47,5	10	23,5
56,3	19	38,5	51,2	20,5	39,5	46,3	17	38
54,9	30,5	51,8	49,4	30,5	51,5	44,8	30,2	51
53,3	40	61	47,7	40,5	63,5	43,3	39	62,2
51,8	50,5	71	45,8	49,5	70,5	41,6	49,3	69,5
49,1	66,2	80,5	42,8	76	83,5	40,6	58	76,5
47,4	75,5	83,5	42,1	82	86,5	37,7	75,5	85
46,8	82,5	86	42	85	88	36,9	82	87,2
46,5	85,5	87,5	41,8	87	88,2	36,8	85	88
46,4	87	87,7	41,7	92	90,2	36,4	91,5	90,2
46,4	91,5	90	42,2	94,5	91,2	36,6	94,5	91
46,8	94,5	91	42,7	97,3	93,5	37,5	97,5	93,2
47,6	96,5	93	49,5	100	100	42,7	100	100
54,7	100	100						

В системе координат lg $p—x$ (рис. 3) x — $1/T$ (рис. 4) и lg p — 1 (рис. 5) полученные экспериментальные азеотропные данные ложатся

Таблица 4

Экспериментальные данные для азеотропной смеси метанол — хлороформ

Давление в *мм* рт. ст.	Состав азеотропа		Темп. кипения в °С	$\frac{1}{T}$	lg *p*
	в вес. % хлороформа	в мол. долях хлороформа			
400	89	0,684	36,3	0,00323	2,6021
500	88,5	0,673	41,6	0,00318	2,6990
600	88	0,661	46,2	0,00313	2,7782

дну прямую, которая проходит также и через точку, определенную Лека ри давлении 760 *мм* рт. ст. На последнем рисунке нанесены прямые зависимости температуры кипения от давления для чистых компонентов [5]. 'з рисунка следует, что система метанол — хлороформ становится неазеоропной при давлениях выше 37 *атм* и ниже 9 *мм*. Состав азеотропной меси в пределах изменения давлений от 37 *атм* до 9 *мм* изменяется соответственно от 49,6 до 88,9 мол.% хлороформа.

Авторы выражают благодарность Ю. Н. Шейнкеру за советы и помощь выполнении экспериментальной части работы.

ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие в системе метанол — хлороформ при авлении 600, 500 и 400 *мм* рт. ст.
2. Установлены азеотропные точки в этой системе при указанных давениях.
3. Произведен приближенный расчет азеотропных данных в изученой системе по одной известной точке, и показано что расчетные данные орошо согласуются с экспериментальными.

Химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступила
25.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

M. Lecat, L'Azéotropisme, Bruxelles, 1918.
Техническая энциклопедия, т. VII.
Справочник химика, т. II, Госхимиздат, 1951.
В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, 26, 352, 1952.
Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 1103, 1952.
Стэлл, Табл. давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, 1949.

QUID-VAPOR PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM METHANOL—CHLOROFORM AT PRESSURES OF 600, 500, 400 mm. Hg

***A. G. Natradze* and *K. E. Novikova* (*Moskow*)**

Summary

The phase equilibrium has been studied in the system methanol — chloroform at), 500 and 400 mm Hg pressure. In this system at the pressures indicated azeotropic ints have been revealed. At 600 mm the azeotropic mixture contains 66.1 mole % loroform and boils at 46.2° C, at 500 mm — 67,3% mole % chloroform and boils at 6° C and at 400 mm — 68,4% and boils at 36,3° C. The experimental results confirm relation established by the authors between the pressure, boiling temperature and the nposition of the azeotrope. The relationship can be represented graphically as a straight e in tridimensional rectangular coordinates if the composition of the azeotrope in le % be plotted on the x-axis, the reciprocals of the absolute temperature along Y-axis and the logarithms of the pressure along the z-axis.

An approximate calculation has been made of the azeotropic data in the above sym on the basis of one given point and it has been shown that the results are in good eement with observed values.

О ПРИРОДЕ «ВТОРЫХ» ПОТЕНЦИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

Л. Н. Антипин и Ю. Б. Холманских

При электролизе водных растворов и расплавленных солей на катодной поляризационной кривой очень часто обнаруживается большее число пе регибов, чем можно было бы ожидать от полного разряда присутствующих в электролите простых катионов.

Большинство авторов, занимавшихся изучением этого вопроса [1—4] считает, что первые перегибы на потенциальных кривых соответст вуют обычному разряду простых металлических катионов, в то время как вторые, возникающие при более высоких плотностях тока, подвергаются тому или иному обсуждению с целью объяснения их природы. По этой причине последние и получили общее название «вторых» потенциалов.

Наиболее широко распространенной является точка зрения, выдви нутая Гаррадом [1] и развиваемая в работах О. К. Кудры [4—6]. Согласно их взглядам, «вторые» потенциалы являются следствием разряда сложных комплексных ионов, присутствующих в электролите.

Работы О. К Кудры были подвергнуты критике со стороны ряда ис следователей [3,7—9], которые считают «вторые» потенциалы результа том электрохимического разложения растворителя. В частности, в вод ных растворах последние связываются с разрядом ионов H^+, OH^- и моле кул воды.

Если в перечисленных работах теоретические позиции О. К. Кудры в отношении водных растворов были взяты под сомнение, то приложени его взглядов к расплавленным солям критическому рассмотрению не по вергалось. Ю. К. Делимарский и А. А. Колоттий [10], соглашаясь с О. К. Кудрой по поводу объяснений природы «вторых» потенциалов в сложных расплавленных системах (например, в смеси $NaCl + AlCl_3$), отрицают при менимость его представлений к бинарным расплавленным солям. Их во ражения сводятся к попытке доказать отсутствие в этом случае «вторых» потенциалов. Наличие лишнего перегиба в расплавленном хлористом се ребре эти авторы объясняют проявлением остаточного тока. Вряд ли подоб ный вывод может считаться убедительным, так как этот перегиб леж при слишком больших плотностях тока (ориентировочно по данным [1 около 0,2 А/*см*²).

Можно утверждать, что и для расплавленных солей точка зрен О. К. Кудры также является недостаточно обоснованной. Она предпола гает, что процесс диссоциации комплексного катиона протекает значител но медленнее разряда простых катионов до металлического состояни При наличии в солевых расплавах, главным образом, ионных связей э сомнительно, так как связь между металлом и анионом в катионном ком лексе для многих солей мало чем отличается от таковой между свободны ионами.

Природа «вторых» потенциалов в расплавленных солях станет бол ясной, если учесть возможность существования в электролите вещес с катионами низшей валентности, называемых субсоединениями. Ка известно [11], образование их присуще большинству металлов, толь условия их существования для различных случаев специфичны. Распла ленные соли представляют благоприятную среду для существования в н

субсоединений. Последние образуются при растворении в соли соответствующего металла по реакции:

$$Me_nX_m + k\,Me \rightleftarrows Me_{n+k}X_m, \qquad (1)$$

равновесие которой и определяет количество растворенного металла. При этом в расплаве бинарной соли присутствуют, вместо одного, два металлических катиона с различной степенью окисления. При наличии равновесия (1) потенциалы разряда обоих катионов равны. Поэтому «второй» потенциал на катодной кривой в этом случае будет отсутствовать. В чистой соли, не содержащей растворенного металла, катодный процесс протекает в две стадии. При малой плотности тока прежде всего будет идти процесс электрохимического образования катионов низшей валентности (первый потенциал). При непрерывно повышающейся плотности тока в какой-то определенный момент в приэлектродном слое наступит местное равновесие реакции (1) и станет возможным второй процесс, непосредственно связанный с выделением металла. Он также оставит свой след на поляризационной кривой. Разность между величинами потенциалов, отвечающих этим процессам, будет тем меньше, чем ближе будет к равновесию основная масса расплава.

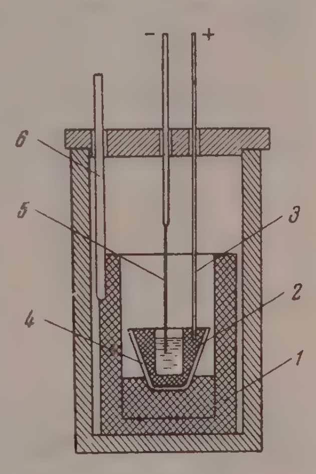


Рис. 1. Конструкция электролитической ячейки. *1* — графитовый стакан; *2* — графитовая футеровка корундового тигля, служащая анодом; *3* — токоподвод к аноду; *4* — корундовый тигель; *5* — молибденовый катод; *6* — хромель-алюмелевая термопара

Одним из авторов настоящей статьи [12] было показано, что в криолит-глиноземных расплавах обнаруживаются четыре последовательно идущих электродных процесса:

$$Al^{3+} + 2e \rightarrow Al^{+};\ 2Na^{+} + e \rightarrow Na^{2+};$$

$$Al^{+} + e \rightarrow Al;\ Na_2^{+} + e \rightarrow Na_2,$$

которые при установлении равновесий:

$$Al^{3+} + 2Al \rightleftarrows 3Al^{+};\ Na^{+} + Na \rightleftarrows Na_2^{+},$$

переходят в два

$$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al;\ 2Na^{+} + 2e \rightarrow Na_2.$$

Такое течение процесса характерно и для других расплавленных солей. В настоящей статье была сделана попытка качественно оценить изменения потенциалов разряда катионов полной и низшей валентности в зависимости от степени удаления от равновесия реакции (1) в некоторых расплавленных солях.

Для этой цели были выбраны хлористые соли свинца, натрия и серебра. Кроме того, некоторые эксперименты были дополнительно проведены с криолит-глиноземными расплавами.

Та или иная степень насыщения расплава катионами неполного окисления достигалась либо различной продолжительностью предварительного электролиза, либо различной выдержкой после введения в расплав соответствующего металла. Введение алюминия и свинца в расплав не представляло особых трудностей Что же касается натрия, то благодаря невысокой температуре кипения его приходилось вводить при помощи спе-

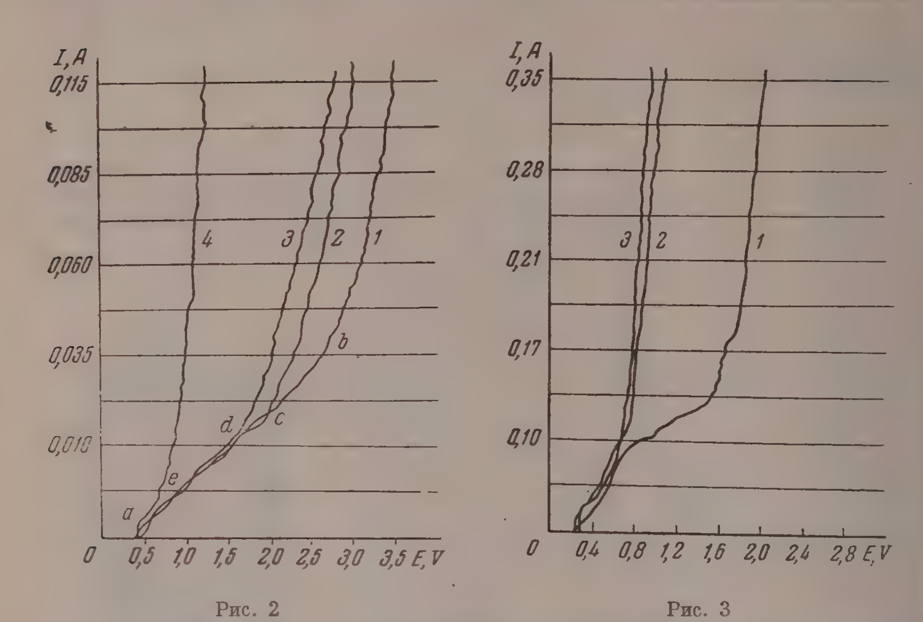


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость вида катодных поляризационных кривых от продолжительности предварительного электролиза (электролит NaCl, 850°). *1* — без предварительного электролиза; *2* — с предварительным электролизом в течение 5 мин.; *3* — с предварительным электролизом в течение 10 мин.; *4* — после введения в расплав металлического натрия

Рис. 3. Зависимость вида катодных поляризационных кривых от наличия в электролите металлического алюминия (электролит 58% NaF, 40% AlF_3, 2% Al_2O_3, 1050°). *1* — без металла; *2* — сразу после введения металла; *3* — после 10 мин. выдержки металла в электролите

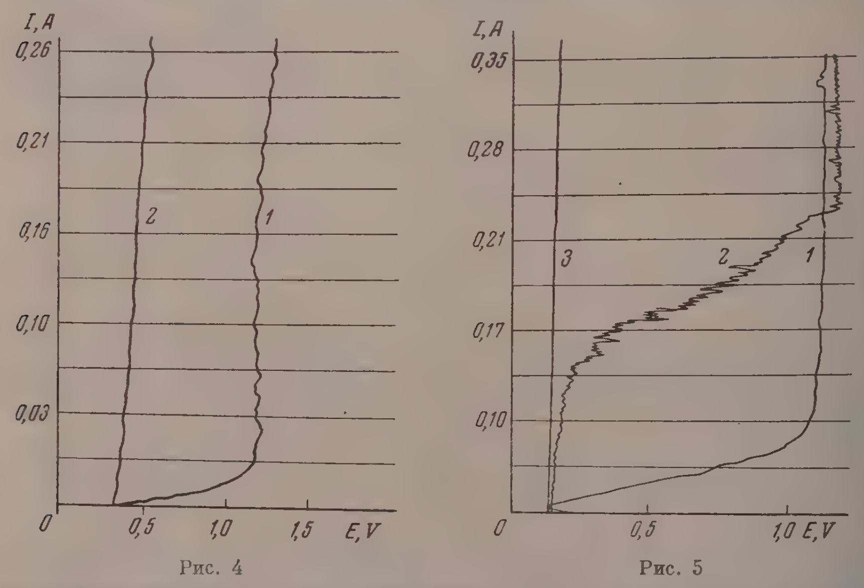


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Вид катодных поляризационных кривых, снятых в расплаве $PbCl_2$ в зависимости от наличия в электролите металлического свинца (550°). *1* — в отсутствие металла; *2* — в присутствии металла

Рис. 5. Зависимость вида поляризационных кривых от материала катода (электролит AgCl, 500°). *1* — вольфрамовый катод; *2* — платиновый катод; *3* — серебряный катод

циального колокольчика. Значительная часть натрия при этом сгорала, но некоторое количество успевало раствориться в электролите. Поляризационные кривые в хлористом серебре снимались на вольфрамовом, платиновом и серебряном катодах. Металл в электролит специально не вводился.

Устройство электролитической ячейки для проведения экспериментов ясно из рис. 1. Катод во всех случаях, где это не оговорено специально, изготовлялся из молибденовой проволоки диаметром 0,5 *мм* и для каждого измерения применялся свежий *. Запись поляризационных кривых производилась при помощи коммутаторного метода в сочетании с автоматической записью на полярографе (подробнее о методике см [13]).

Результаты опытов приведены на рис. 2, 3 и 4 Все рисунки показывают определенную связь между положениями первого и второго потенциалов при изменении продолжительности предварительного электролиза или выдержки металла в электролите. Особенно ясно это видно из рис. 2. Первый потенциал (точка *a*), отвечающий процессу

$$2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+.$$

практически не зависит от выдержки. В то же время потенциал процесса

$$Na_2^+ + e \rightarrow Na_2$$

(точки *b*, *c*, *d*, *e*) тем больше сдвигается по направлению к первому потенциалу, чем более насыщен металлом электролит. Подобная же картина наблюдается и в криолит-глиноземном расплаве (рис. 3).

К сожалению, высокая температура и интенсивное окисление ионов неполной валентности на поверхности расплава не дают возможности достичь полного равновесия между Na^+ и Na_2^+ в хлористом натрии. Однако в хлориде свинца, обладающем более низкой температурой плавления и, по-видимому, меньшей скоростью окисления иона Pb^+, это равновесие, как видно из рис. 4, достигается практически полностью.

Особый интерес представляют результаты, полученные в хлористом серебре. В этом случае были применены разные катоды, материал которых был подобран в соответствии с различной растворимостью в них серебра. На вольфрамовом катоде *1*, не образующим с серебром твердых растворов, оба потенциала видны совершенно четко (рис. 5). На платине *2*, дающей с серебром ограниченный ряд твердых растворов, оба потенциала также хорошо заметны. Вид кривой, однако, при этом изменился в соответствии с наличием поляризации, обусловленной изменением концентрации серебра в катодном сплаве. Наконец, на серебряном катоде при достигнутых плотностях тока был получен только один потенциал. В этом случае равновесие между Ag^+ и Ag_2^+ в приэлектродном слое устанавливалось при введении электрода в расплав.

Таким образом, появление «вторых» потенциалов в расплавленных солях является следствием электрохимического образования в электролите соединений неполного окисления. В исследованных хлоридах свинца, натрия и серебра первый потенциал отвечает электродным реакциям:

$$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb^+;$$

$$2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+;$$

$$2Ag^+ + e \rightarrow Ag_2^+,$$

* Предварительный электролиз проводился со специальным катодом.

а второй обусловлен образованием из получившихся ионов соответствующих металлов:

$$Pb^{+} + e \rightarrow Pb;$$
$$Na_2^{+} + e \rightarrow Na_2;$$
$$Ag_2^{+} + e \rightarrow 2Ag.$$

Обращает на себя внимание тот факт, что «вторые» потенциалы возникают не только в таких солях, как $PbCl_2$, где наличие комплексных катионов вполне вероятно, но и в NaCl, преимущественная диссоциация которого на простые ионы не вызывает сомнений. Появление «вторых» потенциалов в последнем случае не может быть достаточно удовлетворительно объяснено, исходя из представлений О. К. Кудры.

На основании результатов, полученных в настоящей работе с хлористым свинцом, можно считать, что в системе, состоящей из соединений свинца и расплавленного едкого натра [14], наличие «вторых» потенциалов также связано с процессами неполного восстановления катионов Pb^{2+}. Утверждения авторов о том, что первые потенциалы определяются выделением металла, мало обоснованы. Вероятней всего, они обусловлены образованием на катоде ионов одновалентного свинца. Появление корольков металла при низкой плотности тока является следствием длительного электролиза, приводящего к установлению равновесия

$$Pb^{2+} + Pb \rightleftarrows 2Pb^{+}.$$

При этом в результате выравнивания потенциалов разряда Pb^{2+} и Pb^{+} выделение металлического свинца происходит и при малых плотностях тока. Невоспроизводимость второго потенциала, отмечаемая авторами, по-видимому, проявляется именно в таких случаях.

Можно также полагать, что «вторые» потенциалы, обнаруженные в системе $AlBr_3$ + галогенид щелочного металла + C_6H_5Br [6], являются следствием образования ионов Al^{+} и Me_2^{+}. Это представляется более вероятным, если обратить внимание на сходство такой системы с криолит-глиноземными расплавами и известную идентичность поляризационных кривых, полученных в том и другом случаях

Предложенное в настоящей статье объяснение содержит своего рода парадокс, так как в расплавленных солях «вторые» потенциалы (возникающие при более высоких плотностях тока) являются «первыми» в том смысле, что именно они определяют выделение металлов. При более же низких плотностях идут процессы, которые требуют объяснения и являются причиной постановки рассматриваемого вопроса. В связи с этим термин «вторые» потенциалы в применении к солевым расплавам, по-видимому, не является достаточно удачным.

ВЫВОДЫ

Показано, что причиной возникновения «вторых» потенциалов в расплавленных солях является электрохимическое образование на катоде соединений неполной валентности.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Garrad, Zs. Elektrochem, 25, 273, 1900.
2. В. А. Избеков, Zs. Elektrochem., 33, 185, 324, 1927.
3. П. П. Туров, Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, 24, 694, 1950.
4. О. К. Кудра, Журн. физ. химии, 12, 148, 1938.
5. О. К. Кудра, П. П. Туров, Журн. физ. химии, 25, 391, 513, 519, 1951.
6. О. К. Кудра, М. Е. Лернер, Журн. физ. химии, 28, 654, 1006, 1954.
7. М. А. Лошкарев, А. М. Озеров, Журн. физ. химии, 24, 731, 1950.

8. П. П. Туров, Укр. хим. журнал, **17**, 319, 1951.
9. А. М. Озеров, Уч. зап. Сталингр., пед. ин-та, № 17, 126, 1954.
10. Ю. К. Делимарский, А. А. Колоттий, Укр. хим. журнал, **17**, 877, 1951.
11. Н. А. Белозерский, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, ГИПХ, № 39, 76, 1940.
12. Л. Н. Антипин, ДАН, **99**, 1019, 1954; Журн. физ. химии, **29**, 1668, 1955.
13. Л. Н. Антипин, Ю. Б. Холманских, С. Ф. Важенин, Журн. физ. химии, **30**, 1672, 1956.
14. Ю. К. Делимарский, П. П. Туров, Е. Б. Гитман, Журн. прикл. химии, **28**, 1170, 1955.

ON THE NATURE OF THE „SECOND" POTENTIALS IN MOLTEN SALTS

L. N. Antipin **and** ***Yu. B. Kholmanskikh*** *(Sverdlovsk)*

Summary

A polarographic investigation has been made of the cathodic polarization curves in fused salts. It has been shown that the „second" potentials on these curves result from the electrochemical formation on the cathode of compounds of incomplete valence.

СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЛИЯНИЯ ТРЕХАТОМНЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ГИДРИДОВ

В. П. Морозов

Вычисление силовых постоянных, определяющих потенциальную функцию трехатомных нелинейных симметричных гидридов [1]:

$$V = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha^2 + h q_1 q_2 + A (q_1 + q_2) \alpha, \qquad (1)$$

проводилось уже многими исследователями.

Так, Деннисоном [2] была найдена полная совокупность силовых постоянных молекулы H_2O. Необходимые при этом значения нулевых частот молекул H_2O и D_2O были определены весьма точно при применении методов теории возмущений [3].

Силовые постоянные сероводорода вычислялись Бейли, Томпсоном и Хейлом [4], Глоклером и Тунгом [5], Дюшеном и Бернелом [6]. Так как интерпретация спектров молекул H_2S и D_2S значительно изменилась в результате последних измерений, то значения k_i, приведенные в [4], нуждаются в пересмотре. Авторы работ [5] и [6] не имели возможности построить достаточную систему уравнений для определения четырех силовых постоянных из-за отсутствия надежных значений нулевых частот молекулы D_2S. Вследствие этого решение, предложенное ими, не свободно от дополнительных допущений.

Расчет динамических постоянных молекулы селеноводорода проводился Камероном, Сирсом, Нильсеном [7] и Та Ю-Ву [8]. Однако им не удалось определить полную совокупность коэффициентов выражения (1).

Из вышеизложенного вытекает, что задача определения силовых постоянных трехатомных нелинейных гидридов, за исключением молекулы воды, не решена до конца.

Задача об определении коэффициентов влияния рассматриваемого класса соединений до настоящего времени не ставилась.

Ниже сообщаются результаты вычислений силовых постоянных и коэффициентов влияния нелинейных гидридов типа XY_2, выполненных в соответствии с общим методом М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова [1].

Уравнения и формулы, примененные при расчете силовых постоянных, приводились ранее в [9] *.

Таблица 1

Исходные данные, примененные при вычислении динамических коэффициентов

	H_2O	D_2O	H_2S	D_2S	H_2Se	D_2Se
ω_1	3825,32 [3]	2758,06 [3]	2714 [11]	1944 [12]	2366 [12]	1683 [12]
ω_2	1653,91 [3]	1210,25 [3]	1214 [11]	869 [12]	979,6 [12]	697,2 [12]
ω_3	3935,59 [3]	2883,79 [3]	2732 [11]	1964 [12]	2463 [12]	1753 [12]
γ	104°31′ [3,10]		92°20′ [1,13]		90° [7]	
S	0,958 [3,10]		1,35 [1,14]		1,6 [7,14]	
A_M	16,00		31,981 [15]		78,95 [16]	

Значения нулевых частот ω ($см^{-1}$), валентных углов γ, длин валентных связей S(A°) и атомных весов центральных атомов A_M указаны в табл. 1.

* Следует иметь в виду, что в [9] на стр. 234 допущена опечатка в выражении $k_q - h$, где в знаменателе после M должен стоять знак плюс.

Основные физические постоянные были приняты по Герцбергу [10]; атомные веса водорода и дейтерия считались соответственно равными 1,0081 и 2,0147 [15, 16]. Результаты вычислений силовых постоянных приведены в табл. 2.

Таблица 2

Силовые постоянные (10^5 *дин/см*) и коэффициенты влияния (10^{-5} *см/дин*) трехатомных нелинейных гидридов

	H_2O	E_1, %	E_2, %	H_2S	E, %	H_2Se	E_1, %	E_2, %
k_q	8,424	0,12	0,008	4,261	0,17	3,415	0,4	0,2
k_α	0,7680	1,7	1,0	0,4427	2,9	0,2874	10	5
h	—0,1006	9,8	0,65	—0,0314	31	—0,141	10	7
A	0,2524	42	2,5	0,191	38	0,0940	300	170
k_q^*	0,1200	1,0	0,24	0,2395	1,4	0,2962	6,7	3,9
k_α	1,329	3,4	1,1	2,351	0,47	3,547	22	12
h^*	0,00264	46	11	0,0066	55	0,0150	130	80
A^*	—0,0403	45	3,7	—0,106	38	—0,102	330	190

За последнее время в теории молекулярных колебаний был выполнен ряд важных работ при применении коэффициентов влияния [коэффициенты матрицы, обратной для матрицы, составленной из коэффициентов выражения (1)], преимущества которых по сравнению с силовыми постоянными убедительно показаны Л. С. Маянцем [17] и П. Г. Масловым [18].

Исходя из значений силовых постоянных, указанных в табл. 2, при помощи метода определителей [18] были рассчитаны коэффициенты влияния для рассматриваемого класса соединений. Результаты вычислений приведены в той же таблице.

Там же указаны возможные погрешности определения силовых постоянных и коэффициентов влияния, возникающие в связи с наличием погрешностей в значениях нулевых частот. При рассмотрении табл. 2 статьи [12] видно, что ошибки вычисления нулевых частот могут быть около 1—5 $см^{-1}$. Предположим теперь, что при нахождении частоты симметричного валентного колебания незамещенной молекулы ω_1 (большая частота) допущена погрешность $\Delta\omega_1 = 5$ $см^{-1}$. Тогда при применении формул (8) статьи [9] и известных методов теории ошибок может быть рассчитана соответствующая относительная погрешность силовых постоянных и коэффициентов влияния E_1. Аналогично может быть рассчитана относительная погрешность E_2, возможная в предположении $\Delta\omega'_2 = 5$ $см^{-1}$, где ω'_2 — частота симметричного колебания деформации угла полнозамещенной модификации (малая частота). Данные E_1 и E_2 позволяют судить о влиянии ошибок нахождения больших и малых частот на значения динамических коэффициентов. Легко видеть, что величины k_i и k_i^* более чувствительны к погрешностям валентных частот, чем к погрешностям частот деформационных ($E_1 \gg E_2$).

При изучении молекулы сероводорода была рассчитана относительная ошибка E, возникающая при предположении, что несколько исходных частот содержат погрешности: $\Delta\omega'_1 = 1$ $см^{-1}$, $\Delta\omega'_2 = 2$ $см^{-1}$, $\Delta\omega'_3 = 1$ $см^{-1}$. Интересно отметить, что порядок величины E сравним с порядком величины E_1. Анализ результатов вычисления E, E_1 и E_2 показывает, что особенно чувствительны к погрешностям определения нулевых частот значения недиагональных динамических коэффициентов. Аналогичное обстоятельство отмечалось ранее М. В. Волькенштейном, М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым [1], Л. С. Маянцем [17] и др. Величины k_i и k_i^* приве-

дены в табл. 2 в предположении, что исходные данные (ω) содержат четы верных знака.

П. Г. Масловым [19, 20] при исследовании других типов молекул бы обнаружена линейная зависимость между коэффициентом влияния *I* и равновесной длиной валентной связи. Аналогичная зависимость, к видно из рисунка, осуществляется и для рассматриваемого класса соед нений.

Данные, приведенные в табл. 2, были применены далее для вычислен нулевых частот монодейтерозамещенных молекул. Расчеты были пр ведены при помощи общего мето М. А. Ельяшевича и Б. И. Степан ва [1]. Результаты вычислений св дены в табл. 3.

Таблица 3

Нулевые частоты монодейтерозамещенных молекул ($см^{-1}$)

Молекула	ω_1	ω_2	ω_3
HDO	2820	1449	3884
HDS	1955	1057	2722
HDSe	1716	850,2	2416

Нулевые частоты гибридной в ды вычислялись ранее Либби [21 результаты, полученные им, и со ветствующие данные табл. 3 полн стью идентичны. Следует отметить, ч значения нулевых частот, указанн в табл. 3, обладают достаточно выс кой точностью. Действительно, в риации силовых постоянных в пределах, определяемых погрешност *E* (см. табл. 2), вызывают ошибки не более $\Delta\omega \approx 1$ $см^{-1}$.

На основании данных табл. 3 было выполнено затем вычисление фу даментальных частот монодейтерозамещенных модификаций. Расчет пр водился по следующей формуле:

$$\nu_i'' = \omega_i'' - \rho_i^2 (\omega_i - \nu_i), \qquad ($$

где ω_i'' и ν_i'' — нулевые и фундаментальные частоты монодейтерозам щенной модификации, ω_i и ν_i — нулевые и фундаментальные частоты нез мещенной модификации, а $\rho_i = \omega_i''/\omega_i$. Выражение (2) легко получается основании формулы (6) или (7) работы [12]. Значения фундаментальн частот незамещенных молекул, использованные здесь, приводились ран в табл. 1 статьи [12]. Результаты расчета даны в табл. 4, где для сравнен указаны также имеющиеся в литературе опытные данные.

Таблица 4

Фундаментальные частоты монодейтерозамещенных молекул ($см^{-1}$)

Молекула	ν_1		ν_2		ν_3	
	выч.	опыт.	выч.	опыт.	выч.	опыт.
HDO	2727	2724 [22]	1404	1402 [10]	3710	3707 [22
HDS	1902		1033	1078 [4]	2616	
HDSe	1675	1691 [7]	921	905 [7]	2307	2352 [7]

Рассмотрение данных табл. 4 показывает, что результаты вычислен и наблюдений для молекулы HDO хорошо согласуются между собо Большие расхождения в остальных частотах объясняются скорее нето ной интерпретацией спектров монодейтерозамещенных, чем погрешност ми вычислений. Действительно, авторы отнесения частот молекулы HD [7] дают в одной и той же статье два различных отнесения в табл. VIII X. Измерение частоты ν_2 молекулы HDS было проведено двадцать л назад и едва ли может считаться надежным.

В заключение выражаю благодарность М. В. Волькенштейну за обсу дение результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен расчет силовых постоянных и коэффициентов влияния хатомных нелинейных гидридов.
2. Проведено вычисление нулевых и фундаментальных частот * моле- HDO, HDS, HDSe.

Химико-технологический институт
Днепропетровск

Поступила
7.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, ГИТТЛ, Москва — Ленинград, 1949.
D. M. Dennison. Rev. Mod. Phys., 12, 175, 1940.
B. T. Darling, a. D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128, 1940.
C. R. Bailey, J. W. Thompson a. J. B. Hale, Journ. Chem. Phys., 4, 625, 1936.
G. Glockler a. Jo-Yon-Tung, Journ. Chem. Phys., 13, 388, 1945.
J. Duchesne a. L. Burnelle, Journ. Chem. Phys., 19, 1191, 1951.
D. M. Cameron, W. C. Sears a. H. H. Nielsen, Journ. Chem. Phys., 7, 994, 1939.
Ta-You-Wu, Vibrational Spectra a. Structure of Polyatomic Molecules, Michigan, 1946.
В. П. Морозов, Журн. физ. химии, 27, 233, 1953.
Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, Москва, 1949.
H. C. Allen, P. C. Cross a. G. W. King, Journ. Chem. Phys., 18, 1412, 1950.
В. П. Морозов, Журн. физ. химии, 29, 1804, 1955.
C. A. Burrus, W. Gordy, Phys. Rev., 92, 274, 1953.
Ф. Гальверсон, «Химия изотопов», сб. № 2, ГИИЛ, М., 1948.
А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1952.
Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, ГИИЛ, М., 1948.
Л. С. Маянц, Труды ФИАН, 5, 63, 1950.
П. Г. Маслов, ДАН 67, 819, 1949.
П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 25, 814, 1951.
П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 729, 1952.
W. F. Libby, Journ. Chem. Phys., 11, 101, 1943.
W. S. Benedict, N. Gailar a. E. K. Plyler, Journ. Chem. Phys., 21, 1302, 1953.

THE FORCE CONSTANTS AND ACTION COEFFICIENTS OF NON-LINEAR TRIATOMIC HYDRIDES

V. P. Morozov (Dnepropetrovsk)

Summary

The force constants of the molecules H_2O, H_2S and H_2Se have been calculated employ- the general method of El'yashevich and Stepanov. The action coefficients of the ecules were determined by the Maslov method. It was found that a linear re- nship existed between the action coefficients of bond elongation and the equi- um length of the valency bond. The values of the dynamic coefficients obtained itted calculation of the normal and fundamental frequencies of the molecules HDO, , HDSe.

---

* Термины «нулевая» и «фундаментальная» частота употреблялись в данной ра- в том же смысле, что и в [12].

КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА С НЕКОТОРЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин и С. С. Медведев

Ранее [1] нами описана кинетика совместной полимеризации хло стого винила с 1,1-дихлорэтиленом. Содержанием данной статьи являе исследование скорости совместной полимеризации хлористого вин с *транс*-1,2-дихлорэтиленом, трихлорэтиленом α- и β-хлорпропилена бутадиеном и ацетиленом.

Полимеризация проводилась в растворах дихлорэтана (при конц рации хлористого винила 1,6 *моль/л*) в массе и в эмульсии (эмульгатор фотожелатина, 0,64% к воде, соотношение фаз хлористый винил — в равно 1 : 1,25) при 50° С с 1% перекиси бензоила в отсутствие возду Скорость реакции в растворах определялась дилатометрически по ме дике, описанной в [2].

Полимеризация проводилась до небольшой глубины, до которой п цесс протекал с практически постоянной скоростью. Начальные скоро полимеризации определялись графически. На рис. 1 приведены данные совместной полимеризации хлористого винила с α-хлорпропиленом кого же вида зависимость выхода полимера от времени была получ при совместной полимеризации хлористого винила с другими исследов ными мономерами.

Данные о зависимости начальных скоростей совместной полимериза хлористого винила с β-хлорпропиленом от состава исходной смеси мо меров приведены в табл. 1.

Таблица

Совместная полимеризация хлористого винила с β-хлорпропиленом в растворе дихлорэтана при 50° С

Начальные концентрации мономеров, *моль/л*		Начальные скорости полимеризации	Выход полимера, %	Характеристичес вязкость в цикл.
хлористый винил	β-хлорпропилен	$v_0 \cdot 10^3$ $\frac{г \cdot полимера}{л\ мин.}$		гексаноне [η]
1,60	—	125	21,2	1,68
1,49	0,08	47	19,5	—
1,56	0,17	59	17,0	—
1,60	0,20	56	25,3	0,99
1,55	0,78	34	—	0,72
—	1,60	4,2	3,5	—
—	1,10	3,1	6,7	—

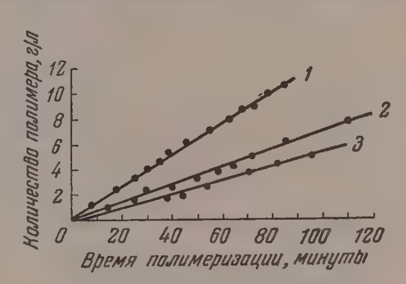
Константы сомeстной полимеризации (α и β) были вычислены из э периментально найденных скоростей совместной и раздельной полиме

ции по уравнениям, выведенным А. Д. Абкиным [3—5]:

$$v_0 = (\lambda A_0 + B_0)^{1/2} \frac{v_a v_b}{C_0^{3/2}} \left[\frac{\alpha A_0^2 + 2A_0B_0 + \beta B_0^2}{v_a \beta B_0 + \lambda^{1/2} v_b \alpha A_0} \right] \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{v_a B_0}{v_b A_0} \frac{\beta (v_0 C_0^{3/2} - \varepsilon^{1/2} v_b B_0) - 2\varepsilon^{1/2} v_b A_0}{\varepsilon^{1/2} v_a A_0 - \lambda^{1/2} v_0 C_0^{3/2}}, \quad (2)$$

е $\alpha = K_{A \cdot A} / K_{A \cdot B}$ и $\beta = K_{B \cdot B} / K_{B \cdot A}$; A_0 и B_0 — начальные концентрации номеров, v_a, v_b и v_0 — начальные скорости раздельной и совместной



с. 1. Совместная полимеризация хлори-ого винила с α-хлорпропиленом в раство-дихлорэтана при 50° С. Начальная кон-нтрация хлористого винила 100 *г/л*. – без добавок α-хлорпропилена; *2* — до-злено 30 *г/л* α-хлорпропилена; *3* — добавлено 36 *г/л* α-хлорпропилена

лимеризации, $C_0 = A_0 + B_0$, $\lambda = K_{\text{ин.A}} / K_{\text{ин.B}}$ — отношение констант оростей инициирования для мономеров А и В, $\varepsilon = \lambda A_0 + B_0$.

Определение констант α и β по уравнению (2) производится графи-ски, так же как и на основании данных о составе совместных полиме-в [3,6].

Из кинетических данных может быть также найдено отношение кон-ант скоростей раздельного роста [3, 5]

$$\delta = \frac{K_{A \cdot A}}{K_{B \cdot B}} = \frac{v_a}{v_b \lambda^{1/2}}. \quad (3)$$

днако, это соотношение справедливо в том случае, когда скорости реак-ии обрыва цепи для мономеров различной природы близки. В противном учае из уравнения (3) может быть получено лишь приближенное зна-ние δ.

По уравнению (1) вычислены начальные скорости сополимеризации зависимости от состава исходной смеси мономеров (рис. 2). Из рис. 2 дно, что экспериментальные точки для совместной полимеризации хло-стого винила с бутадиеном, а также α- и β-хлорпропиленами хорошо впадают с расчетной кривой, полученной, исходя из предположения, о инициирование для обоих мономеров протекает с равными или близ-ими скоростями (λ = 1).

Малые добавки бутадиена к хлористому винилу (0,02 молярной доли) зывают резкое уменьшение скорости полимеризации (приблизительно 100 раз). Наименьшая скорость наблюдается в области небольших концент-аций бутадиена (0,06 молярной доли), после чего скорость реакции уве-ичивается (рис. 2, кривая *1*). Возникновение минимума на кривой ско-ость полимеризации — состав исходной смеси мономеров обусловлено разованием малореакционноспособного аллильного радикала и концент-ционными условиями.

При совместной полимеризации хлористого винила с другими исследо-нными мономерами имеет место непрерывное уменьшение скорости

с увеличением содержания второго компонента (кривые *2* и *3* на рис. и рис. 3).

Если принять константу скорости реакции роста цепи хлористо винила, $K_{A \cdot A} = 1$, то из величин α, β и δ можно найти относительны значения трех других констант — $K_{A \cdot B}$, $K_{B \cdot B}$ и $K_{B \cdot A}$ и охарактеризоват относительную реакционную способность мономеров и радикалов (табл. 2

Бутадиен, как видно из табл. 2, является более реакционноспособным мономером, чем хлористый винил, как по отношению к радикалам

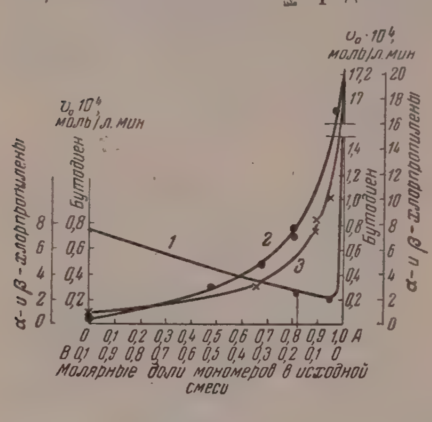


Рис. 2

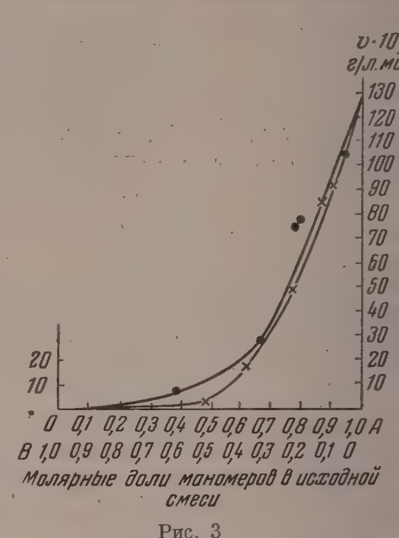


Рис. 3

Рис. 2. Совместная полимеризация хлористого винила (А): кривая *1* — с бутадиеном кривая *2* — с α-хлорпропиленом и кривая *3* — с β-хлорпропиленом в растворе дихлор этана при 50° С. Начальная конц-ия мономеров 1,6 *моль / л*, перекиси бензои 0,04 *моль / л*

Рис. 3. Совместная полимеризация хлористого винила с 1,2-дихлорэтиленом (точк и трихлорэтиленом (крестики) в растворе дихлорэтана при 50°С

хлористого винила, так и бутадиена $K_{A \cdot B} / K_{B \cdot A} = 28$ и $K_{B \cdot B} / K_{B \cdot A} =$ В результате присоединения молекул бутадиена образуются радикал аллильного типа $— CH_2 — CH = CH — \dot{C}H_2$, обладающие, по сравнени с радикалом хлористого винила, весьма малой реакционной способность по отношению к обоим мономерам: $K_{B \cdot B} / K_{A \cdot B} = 0{,}0015$ и $K_{B \cdot A} / K_{A \cdot A} = 0{,}00$ Вследствие малой реакционноспособности молекул хлористого винил присоединение этих молекул к бутадиеновым радикалам происходи с очень малой скоростью.

Реакционные способности мономеров и радикалов α- и β-хлорпропиле нов различны, что связано с различием в их строении.

α-Хлорпропилен является менее реакционноспособным мономером, че хлористый винил, по отношению к радикалам хлористого винила α-хлорпропилена ($K_{A \cdot B} / K_{A \cdot A} = 0{,}89$ и $K_{B \cdot B} / K_{B \cdot A} = 0{,}24$). Это, очевидно, обу словлено пространственными затруднениями в случае присоединени α-хлорпропилена к растущей цепи.

В отличие от α-хлорпропилена, β-хлорпропилен представляет собо более реакционноспособный мономер, чем хлористый винил, по отношени к радикалу хлористого винила ($K_{A \cdot B} / K_{A \cdot A} = 1{,}34$). Однако по отношени к «своему» радикалу β-хлорпропилен менее реакционноспособен как мо номер ($K_{B \cdot A} / K_{B \cdot B} = 1{,}73$). Различие в активности мономера β-хлорпропиле по отношению к обоим радикалам может быть объяснено влиянием поляр ности, что обусловливает некоторую склонность к чередованию при со вместной полимеризации ($\alpha = 0{,}75$, $\beta = 0{,}58$). При увеличении концентр

ции α- и β-хлорпропиленов аблюдается уменьшение скоости совместной полимериации. Уменьшение скороти полимеризации хлористого винила в присутствии лорпропиленов в значительой степени может быть обусловлено также реакциями передачи цепи с образовании м малореакционноспособных лораллильных радикалов $\dot{C}H_2—CH = CHCl$ и $\dot{C}H_2—CCl = CH_2$. По-видимому, малая склонность к раздельой полимеризации α- и β-хлорпропиленов, помимо указанных выше причин, также обусловлена реакциями передачи. Относительная корость присоединения мономера β-хлорпропилена к радикалу хлористого винила больше, чем для α-хлорпропилена ($k_{A·B}$, соответственно, равны 1,34 и 0,89), поэтому корость совместной полимеризации хлористого винила β-хлорпропиленом уменьшается при незначительных добавках последнего в большей степени, чем с α-хлорпропиленом.

Полимеры, полученные в присутствии 1,2-*транс*-дихлорэтилена и трихлорэтилена, содержат значительно большие количества хлора, чем полимеры хлористого винила. Известны совместные полимеры этих веществ с другими мономерами [7, 8]. Весьма вероятно что при полимеризации с ди- и трихлорэтиленом также образуются совместные полимеры. При этом наряду с высокомолекулярными продуктами получаются значительные количества низкомолекулярных веществ, растворимых в метиловом спирте*. Это не позволило определить кон-

* При получении полимеров ди- и трихлорэтилена было установлено образование значительных количеств димеров [9].

Таблица 2

Константы совместной полимеризации и относительные реакционные способности мономеров и радикалов при совместной полимеризации хлористого винила (А) с некоторыми ненасыщенными соединениями (В) в растворе дихлорэтана $\lambda = K_{ин.\ A}/K_{ин.\ B} = 1$; $K_{A:A} = 1$

Компонент В	$\alpha = \frac{K_{A·A}}{K_{A·B}}$	$\beta = \frac{K_{B·B}}{K_{B·A}}$	$\gamma = \frac{K_{A·A}}{K_{B·B}}$	$K_{B·B}$	$K_{A·B}$	$K_{B·A}$	Реакционная способность мономеров: по отношению к радикалу A˙	Реакционная способность мономеров: по отношению к радикалу B˙	Реакционная способность радикалов: по отношению к мономеру A	Реакционная способность радикалов: по отношению к мономеру B
Бутадиен	0,035	8,8	23	0,043	28	0,005	$\frac{K_{A·B}}{K_{A·A}} = 28$	$\frac{K_{B·B}}{K_{Б·A}} = 9$	$\frac{K_{A·A}}{K_{B·A}} = 200$	$\frac{K_{A·B}}{K_{B·B}} = 650$
α-Хлорпропилен	1,13	0,24	40	0,025	0,89	0,1	$\frac{K_{A·A}}{K_{A·B}} = 1,1$	$\frac{K_{B·A}}{K_{B·B}} = 4$	$\frac{K_{A·A}}{K_{B·A}} = 10$	$\frac{K_{A·B}}{K_{B·B}} = 35$
β-Хлорпропилен	0,75	0,58	27	0,037	1,34	0,064	$\frac{K_{A·B}}{K_{A·A}} = 1,3$	$\frac{K_{B·A}}{K_{B·B}} = 1,7$	$\frac{K_{A·A}}{K_{B·A}} = 15,5$	$\frac{K_{A·B}}{K_{B·B}} = 36$
Хлористый винилиден *	0,2	4,5	1,28	0,78	5	0,173	$\frac{K_{A·B}}{K_{A·A}} = 5$	$\frac{K_{B·B}}{K_{B·A}} = 4,5$	$\frac{K_{A·A}}{K_{B·A}} = 5,8$	$\frac{K_{A·B}}{K_{B·B}} = 6,4$

* Вычисления проведены по данным работы [1].

станты совместной полимеризации и рассмотреть реакционные способност мономеров и их радикалов.

При полимеризации хлористого винила с 1,2-дихлорэтиленом и тр хлорэтиленом может, как в случае α- и β-хлорпропиленов, иметь место реа ция передачи цепи с образованием менее реакционноспособных радикало Однако сопоставление молекулярных весов полимеров с содержание в них хлора показывает, что повышение его содержания не может быт целиком обусловлено реакцией передачи. Очевидно, уменьшение скорост полимеризации хлористого винила под влиянием ди- и трихлорэтилен (рис. 3) вызвано также образованием совместных полимеров.

Во всех опытах наблюдается уменьшение характеристической вязкост совместных полимеров по мере увеличения содержания второго компонен в исходной смеси (табл. 1 и 3).

Таблица 3

Зависимость скорости совместной полимеризации хлористого винила с различны мономерами (В) (в растворе дихлорэтана при 50° С) и характеристической вязкост сополимера от молярной доли хлористого винила в исходной смеси мономеров

Компонент В	Молярная доля хлористого винила в исходной смеси мономеров	Начальная скорость полимеризации, $v_0 \cdot 10^4$ $\frac{моль}{л\ мин}$	Характеристическая вязкость, [η], л/г в циклогексаноне при 20° С	Содержание хлора в полимере, %
Нет	1,0	20,0	1,68	56,0
α-Хлорпропилен	0,81	7,8	1,62	—
»	0,68	4,7	1,38	—
β-Хлорпропилен	0,89	7,4	0,99	—
»	0,68	3,0	0,71	—
1,2-*Транс*-дихлор-этилен*	0,80	15,0	1,38	57,0
»	0,67	8,0	0,99	58,4
Трихлорэтилен*	0,88	15,0	0,99	57,6
»	0,80	11,0	0,91	58,3
Бутадиен	0,98	0,2	—	Следы (по расчет должно быть 0,01%)
Нет **	1,0	148,0	5,94	—
Ацетилен **	0,98	85,0	3,13	—
»	0,93	50,0	2,13	—

* Скорость полимеризации и характеристическая вязкость рассчитаны для высоко молекулярных продуктов (не растворимых в метаноле).

** Данные для полимеризации в массе и в эмульсии $v_0 \cdot 10^4$ — средняя скорость *моль/л* мономера мин.

Понижение молекулярного веса совместных полимеров в этом случа обусловлено возникновением в системе малоактивного радикала в резуль тате актов роста или реакциями передачи цепи. При совместной полимери зации хлористого винила с перечисленными веществами в массе и в эмуль сии также наблюдается уменьшение выхода полимера во времени по срав нению с полимеризацией хлористого винила. На рис. 4 в качестве пример приведены данные по влиянию α- и β-хлорпропиленов.

Увеличение скорости полимеризации хлористого винила во времен в массе (рис. 4) и в эмульсии (без добавок второго мономера и с добавками связано, как это было показано ранее [10], с нерастворимостью мономер в полимере. Это приводит к увеличению продолжительности жизн полимерных радикалов в слое или в частицах полимера и к возрастани общей скорости процесса вследствие уменьшения скорости реакции обрыв цепей путем взаимодействия двух полимерных радикалов.

Кроме того, средняя продолжительность жизни свободных радикало при полимеризации хлористого винила в гетерогенных системах увеличи

ется вследствие того, что часть полимерных радикалов, закрепленных поверхностном слое полимерных частиц, образуется в результате реак-и передачи цепи через молекулы полимера. Было показано [10], что

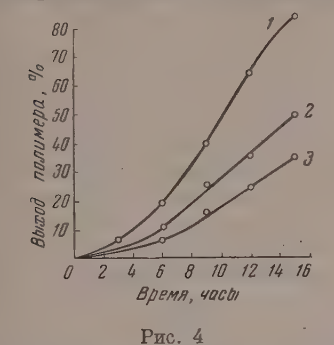


Рис. 4

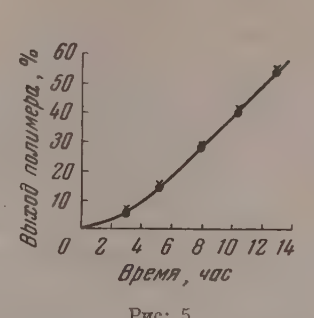


Рис. 5

ис. 4. Влияние α- и β-хлорпропиленов на полимеризацию хлористого винила массе при 50° С. 1 — без добавок; 2 — в присутствии 3% α-хлорпропилена и 3% β-хлорпропилена; 3 — в присутствии 6%-ного α-хлорпропилена и 6%-ного β-хлорпропилена

ис. 5. Полимеризация хлористого винила в массе при 50° С. Точки — обычный хлористый винил, крестики — хлористый винил, отогнанный от полимеризата

зрастание скорости в начале процесса не связано с наличием следов кис-рода или других ингибиторов, так как мономер, отогнанный из полиме-зата при глубине полимеризации 25—% (без соприкосновения с воздухом) в пулу с инициатором, полимеризуется такой же скоростью, как и исходный ис. 5). Кроме того, полимеризация хло-стого винила в растворах дихлорэтана бензола, т. е. в условиях, в которых лимер и мономер находятся в одной зе, протекает без увеличения скорости начале процесса [2].

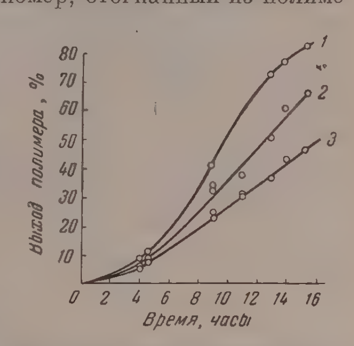


Рис. 6. Влияние ацетилена на полимеризацию хлористого винила в массе при 50° С. 1 — без добавок; 2 — в присутствии 1%-ного ацетилена; 3 — в присутствии 3%-ного ацетилена

Изучена также скорость полимериза-и хлористого винила в присутствии етилена. В массе (рис. 6) и в эмуль-и при содержании 0,02 и 0,07 моляр-х долей ацетилена скорость реакции еньшается в 2 — 3 раза. В этом случае кже, вероятно, имеет место совместная лимеризация [11]. Можно предполо-ить, что возникающие в результате присо-инения ацетилена радикалы $\mathrm{CHCl{-}\dot{C}H_2 + CH{\equiv}CH \rightarrow {-}CHCl{-}CH_2{-}}$ $\mathrm{H = \dot{C}H}$ изомеризуются с образованием малореакционноспособного дикала $\mathrm{{-}CHCl{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2}$. Присоединение хлористого винила к та-му радикалу происходит с небольшой скоростью, что и приводит к умень-ению общей скорости процесса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что добавление к хлористому винилу бутадиена, α- и хлорпропиленов, 1,2-дихлорэтилена и трихлорэтилена приводит к обра-ванию совместных полимеров. Для систем хлористый винил — бутадиен, также хлористый винил — α- и β-хлорпропилены рассчитаны константы вместной полимеризации. При полимеризации указанных мономерных

пар в растворе дихлорэтана реакции, ведущие к образованию начальны активных центров, протекают с одинаковыми скоростями. Только для та кого соотношения скоростей инициирования между расчетными и опы ными скоростями полимеризации наблюдается удовлетворительное совп дение.

2. Добавление к хлористому винилу небольших количеств бутадие и ацетилена вызывает резкое уменьшение скорости реакции, вследстви образования малореакционноспособных радикалов (аллильного ти $—CH_2—CH = CH — \dot{C}H_2$ в случае бутадиена). Так, при содержании бутади на 0,02 молярные доли в мономерной смеси наблюдается уменьшени скорости полимеризации в 100 раз. При молярном соотношении хлористо винила и бутадиена 0,94 : 0,06 полимеризация протекает с минимально скоростью. При дальнейшем увеличении содержания бутадиена скорост реакции постепенно возрастает, достигая значения скорости полимериз ции чистого бутадиена.

В случае совместной полимеризации хлористого винила с α- и β-хло пропиленами имеет место непрерывное уменьшение скорости процесса мере увеличения содержания этих мономеров в смеси.

3. Значительное ингибирование процесса полимеризации хлористо винила в присутствии α- и β-хлорпропиленов обусловлено, по-видимом также возникновением в системе малореакционноспособных радикало хлораллильного типа $\dot{C}H_2—CH = CHCl$ и $\dot{C}H_2—CCl = CH_2$, образу щихся в результате реакций передачи цепи между полимерным радикало хлористого винила и молекулами хлорпропиленов.

4. Уменьшение скорости полимеризации при добавлении к хлор стому винилу *транс*-дихлорэтилена и трихлорэтилена вызвано образов нием совместных полимеров, а также, по-видимому, реакциями переда цепи. В этом случае, наряду с высокомолекулярным продуктом, образую ся в заметных количествах низкомолекулярные вещества (вероятно, д меры).

5. Показано, что при полимеризации хлористого винила в массе в эмульсии с перечисленными мономерами наблюдается также уменьшен скорости процесса по сравнению с полимеризацией хлористого винила

Поступила
25.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, Е. В. З болотская, Журн. физ. химии, 27, 1516, 1953.
2. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Жур физ. химии, 25, 823, 1951.
3. А. Д. Абкин, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпо 1951.
4. А. Д. Абкин, ДАН, 75, 403, 1950.
5. А. Д. Абкин, Статья в сборнике «Вопросы химической кинетики, катализ реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955.
6. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Журн. физ. х мии, 21, 1269, 1947.
7. T. Alfrey, S. Greenberg, Journ. Polymer Sci., 3, 297, 1948; F. Lew F. Mayo, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1533, 1948.
8. T. Alfrey, S. Greenberg, Journ. Polymer Sci., 3, 297, 1948; K. Doa Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1525, 1948; F. Mayo, F. Lewis, C. Wallin Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948; F. Mayo, C. Walling, F. L Wis, W. Hulse, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1523, 1948.
9. J. Breitenbach, A. Schindler, C. Pflug, Monatcsh. f. Che 81, 21, 1950.
10. Г. В. Ткаченко, Диссертация, Моск. ин-т тонкой химич. технологии Ломоносова, 1951.
11. F. Mayo a. C. Walling, Chem. Rev., 46, 191, 1950.

THE KINETICS OF THE COPOLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE AND CERTAIN UNSATURATED COMPOUNDS

G. V. Tkachenko, P. M. Khomikovskiĭ, A. D. Abkin and S. S. Medvedev

(Moscow)

Summary

A study has been made of the copolymerization of vinyl chloride (A) with the mo-omers (B): butadiene, α and β chloropropylenes, 1,2-dichloroethylene and trichloroethy-ene in dichloroethane solutions, in the monomers and in emulsions. The copolyme-zation constants for butadiene calculated on the basis of kinetic measurements according o Eq. 2 are $\alpha = \frac{K_{A \cdot A}}{K_{B \cdot A}} = 0{\cdot}035$ $\beta = \frac{K_{B \cdot B}}{K_{B \cdot A}} = 8{\cdot}8$ For the α and β chloropropylenes hey are $\alpha = 1.13$, $\beta = 0.024$ and $\alpha = 0.75$, $\beta = 0.58$, respectively. On the overall eaction rate vs. monomer mixture composition curves a sharp minimum is observed in he case of butadiene in the low concentration region; for the other monomers there is continual fall in the rate with increase in the monomer content of the mixture. The elative constants of the rate of chain growth and the reactivities of the monomers and of he radicals formed have been computed (Table 2).

It has been shown that the mean molecular weight of the polymers decreases with ncreasing content in the polymer of the second component.

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НОРМАЛЬНОГО, ИЗО- И ЦИКЛОПЕНТАНОВ НА КВАРЦЕ И СИЛИКАГЕЛЯХ

А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков

Исследование адсорбционных свойств индивидуальных углеводород и углеводородных смесей важно как для выяснения механизма адсорбц углеводородов на различных адсорбентах, так и для получения сведени необходимых для суждения о разделении углеводородных смесей пр помощи адсорбционной хроматографии.

В нашей лаборатории предпринято систематическое изучение адсор ционных свойств углеводородов и их смесей на адсорбентах различно природы и различных структурных типов. Как уже отмечалось ранее [1 для количественного выражения адсорбционных свойств, а также для с поставления данных работ различных авторов необходимо определя абсолютные величины адсорбции, т. е. относить опытные величины к ед нице поверхности адсорбента или катализатора.

Исследование адсорбции н-пентана проводилось неоднократно на толченом стек [2—4], стеклянных шариках пирекс [4], силикагелях [5—7], минералах [8,9], сажа [10—12], углях [5,13—18] и других адсорбентах [3—5, 10,19—22]. К сожалени имеется лишь очень мало работ, в которых изучалась также и структура адсорбе тов (удельная поверхность, размеры пор). Только в работах [4, 9—12] поверхнос примененных адсорбентов была определена по адсорбции паров азота, что позволи рассчитать величины адсорбции на 1 $м^2$ поверхности, причем в интересующем нас сл чае адсорбции паров н-пентана на шариках из стекла пирекс [4] начальная мономол кулярная область заполнений поверхности авторами почти не изучалась*.

Таким образом, надежных данных для определения абсолютных величин адсор ции паров пентанов на силикагелях в литературе не имеется.

В настоящей работе получены абсолютные величины адсорбции паро нормального пентана и циклопентана на кремнеземах различных структу ных типов: кварце и силикагелях разной пористости. Эти данные сопоста лены с полученными ранее в работе В. П. Древинга и авторов этой стать [23] абсолютными и приведенными изотермами адсорбции паров изопента на четырех силикагелях разной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения адсорбции паров пентанов были взяты в качестве адсорбенто молотый кварц и четыре образца однороднопористых силикагелей, два из которы были синтезированы в лаборатории И. Е. Неймарка (пятый и восьмой образцы этало ного ряда [24]) и два образца заводского изготовления, КСК и КСМ. Адсорбционны свойства некоторых фракций примененного препарата кристаллического кварца из чались ранее [25]. Перед откачкой навеска размолотого кварца выдерживала под водой при комнатной температуре в течение полутора месяцев для однородно гидратации поверхности. Эвакуация образца производилась при температуре 160° в т чение 50 час. до давления меньше $2 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Приблизительно такая же темпера тура эвакуации была принята Гаррисом и Эмметом [4] при изучении адсорбции паро на стеклянных шариках.

Силикагели заводского производства: крупнопористый КСК и тонкопористы КСМ очищались промыванием соляной кислотой и обработкой парами азотной кислоты

* В работе [7] определялась интегральная теплота адсорбции ряда углеводоро дов, в том числе и пентана, на силикагеле с неизвестной поверхностью. С работой [6 удалось познакомиться лишь по реферату; авторы изучали адсорбцию некоторых угл водородов лишь на тонкопористом силикагеле. Д. П. Тимофеев [5] исследовал адсор бируемость паров н-пентана на трех образцах силикагелей. Однако удельная поверх ность и пористость силикагелей в этих работах не определялись.

промыванием водой, а затем эвакуировались, так же как образцы эталонного ряда до вления меньше $3 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. в течение нескольких дней, причем температура днималась постепенно (за 12 час. на 80°). Для силикагеля КСМ температура отжки была принята 200°, остальные образцы эвакуировались при температуре 280°. я определения потери при откачке и содержания структурной воды параллельно качивались и отпаивались ампулы с теми же силикагелями *.

Углеводороды высокой степени чистоты были получены из Института органичеой химии Академии наук СССР. Перед опытами были определены их константы, иведенные в табл. 1.

Таблица 1

Константы примененных углеводородов

Углеводороды	d_4^{20}	Т. кип. при давлении *p, мм*	n_D^{20}	Упругость пара p_s, *мм*
Іентан	0,6263	34,7°—34,8° (738)	1,3581	424,2 (20°)
опентан (2-метилутан)	0,6189	27,8°—27,9° (752)	1,3543	460 (14°)
клопентан	0,7454	48,0°—48,2° (730)	1,4059	259,6 (20°)

Адсорбционное исследование проводилось в вакуумной установке, схема которой дставлена на рис. 1. Она была сходна с разработанной В. П. Древингом [23] устазкой с вакуумной микробюреткой. Величины адсорбции опреялись измерением убыли жидти в микробюретке, в качестве орой был применен узкий пилляр с диаметром 0,6 *мм*. пилляр был проверен на поянство сечения и многократно калиброван ртутью. Основной ас жидкости (углеводорода), обожденной от воздуха и вла содержался в ампуле, из орой по мере надобности бюка пополнялась испытуемым леводородом. Отсчет менисков в капилляре-бюретке, так ртутном U-манометре произдился при помощи катетометра -10 с чувствительн... $\pm 10\,\mu$ всей шкале; в бол..е узких преах точность измерения можно по повысить. Для удобства в ановке использовался манотр с постоянным уровнем ти в рабочем колене. Грубая подгонка уровня ртути к реперу производилась джимным краном, а точная — сильфоном. Чтобы избежать смазываемых кранов охранить постоянство разделяемых объемов, в рабочей части установки были приены укороченные ртутные затворы с поплавками, которые управлялись поджимми кранами. При надежном термостатировании микробюретки жидкостью из ультрамостата чувствительность метода составляла 3γ, что во много раз превышает ствительность метода непосредственного взвешивания Мак-Бена и Бакра и боль чувствительности метода независимого взвешивания [27] при большей простоте и бстве работы. Для повышения относительной чувствительности при работе с квар было взято достаточно большое его количество—около 30 *г*. При этом относитель точность метода вакуумной микробюретки составляла 0,1 γ на 1 *г* адсорбента.

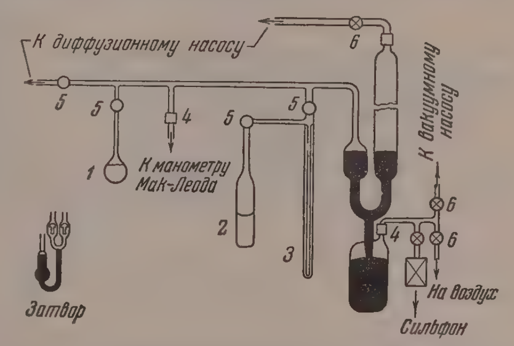


Рис. 1. Схема адсорбционной установки с вакуумной микробюреткой. *1* — ампула с адсорбентом; *2* — баллон с запасом жидкого углеводорода; *3* — капилляр-микробюретка; *4* — клапан; *5* — затвор; *6* — кран

ОПЫТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ. СТРУКТУРА ПРИМЕНЕННЫХ АДСОРБЕНТОВ

н-Пентан. Изотермы адсорбции паров н-пентана были определены и 0 и 20° на кварце и при 20° на четырех образцах силикагелей разной ристости.

* Эти образцы по способу обработки и очистки несколько отличались от образцов К-1 и КСМ-1, примененных нами в работе [26], поэтому в табл. 2 они обозначены к образцы КСК-2 и КСМ-2.

На рис. 2* и 3 показаны изотермы адсорбции н-пентана на кварце силикагелях при 20° в координатах a (на г) и p/p_s — относительн давление пара. S-образная изотерма на кварце типична для адсорбц паров на непористом адсорбен Эта изотерма отражает толь адсорбционный процесс (мо молекулярный вначале и по молекулярный при больших носительных давлениях) практ чески без вторичных явлен капиллярной конденсации и зволяет проследить за постеп ным утолщением адсорбцион го слоя. Для крупнопорист силикагеля КСК получена и терма адсорбции с четко выр женным обширным хорошо в производимым капиллярно-к денсационным гистерезисом.

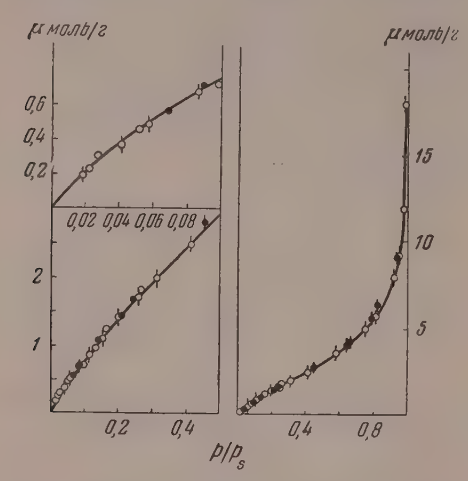


Рис. 2. Опытные изотермы адсорбции паров *н*-пентана на кварце-1 при 20°. Перечеркнутые кружки — опыты второй серии. Здесь и далее черные точки — десорбция

Силикагели № 5 эталонно ряда и КСМ разного происхо дения обладали различны значениями удельной поверх сти и суммарного объема пор, примерно одинаковыми разме ми пор. Опытные изотермы сорбции паров н-пентана на этих образцах имеют сходную форму с большим гистерезисом в области средних относительных давлений. И

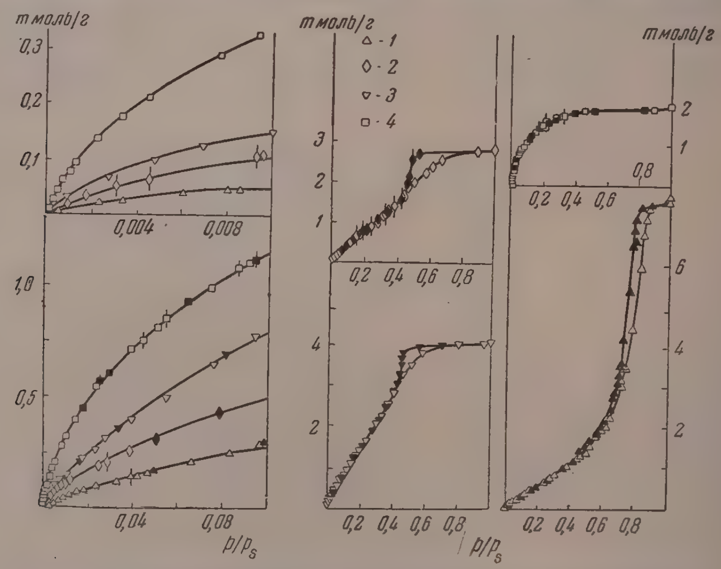


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров н-пентана при 20° на силикагелях: *1* — КСК; *2* — КСМ; *3* — № 5; *4* — № 8. Слева начальные участки изотерм

терма адсорбции паров н-пентана на образце № 8 напоминает изотер с «пределом» (типа изотермы Лэнгмюра), которую многие авторы счита обязанной мономолекулярной адсорбции. Однако это сходство здесь чи

* На всех рисунках черные точки — десорбция.

нешнее. По Лэнгмюру изотерма с пределом трактуется с точки зрения полнения адсорбционных центров при мономолекулярной адсорбции, предел соответствует плотному монослою. В нашем случае (как и обще для адсорбции паров на тонкопористых адсорбентах) происходит отное заполнение всего объема тонких пор, в основном, уже в первичном сорбционном процессе в области малых p/p_s.

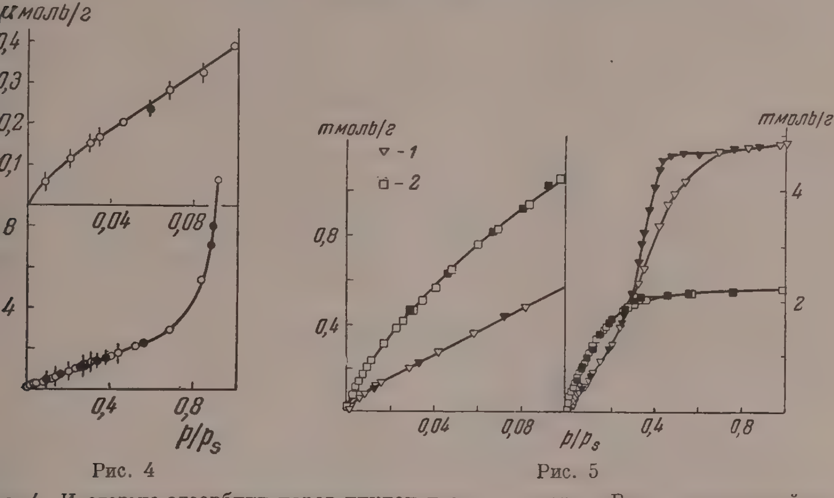


Рис. 4 Рис. 5

с. 4. Изотермы адсорбции паров циклопентана на кварце. Вверху начальный участок изотермы. Перечеркнутые кружки — опыты второй серии

с. 5. Изотермы адсорбции паров циклопентана на силикагелях: *1* — № 5; *2*—№ 8. Слева начальные участки изотерм

Поскольку чисто адсорбционные процессы имеют место при низких полнениях, более подробно были изучены начальные участки изотерм $p/p_s = 0{,}15$.

Циклопентан. Изотермы адсорбции паров циклопентана были ределены для кварца № 2 и для двух силикагелей № 5 и № 8. Для кварца ли получены изотермы адсорбции паров циклопентана при 0 и 20°. а рис. 4 изображена изотерма адсорбции паров циклопентана на кварце и 0°. На рис. 5 даны изотермы адсорбции паров циклопентана на силигелях № 5 и № 8. Для обоих тонкопористых образцов № 5 и № 8 наблюется четко выраженный гистерезис. Для более тонкопористого образца 8 гистерезис на изотерме адсорбции паров н-пентана (как и для адсорбии паров азота [25]) обнаружен не был. В случае же адсорбции плоских олекул циклопентана изотерма имеет четкий гистерезис и для образца 8.

Структурные характеристики примененных дсорбентов. Из изотерм адсорбции паров этих углеводородов быи рассчитаны структурные характеристики примененных адсорбентов и опоставлены с определенными в нашей лаборатории по адсорбции паров ота А. П. Карнауховым и Е. В. Храповой (образцы силикагелей № 5 № 8 [25]) и Е. В. Храповой (образец кварца № 2 и образцы силикагелей СК и КСМ) и паров воды О. М. Джигит (образцы № 5 и № 8 [24]) и . Д. Беляковой (образцы КСК и КСМ). На рис. 6 представлены кривые аспределения пор по их размерам, вычисленные из изотерм десорбции ров н-пентана (кривые *1*, *2* и *3*), циклопентана (сплошная кривая *4*) и оды (пунктирная кривая *4'*) [24]. Из этих же изотерм в области гистерека были определены термодинамическим методом [28, 29] величины поерхности адсорбционной пленки s', образующейся в порах силикагелей

к началу гистерезиса. Структурные характеристики адсорбентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Структурные характеристики примененных кремнеземов

Образцы	Объем жидкости, сорбируемый при насыщении v_s, $см^3/г$				Эффективный диаметр пор d, Å			Удельная поверхность, $м^2/г$			s'/s		Содержание структурной воды в %
	Вода	Азот	н-C_5H_{12}	C_5H_{10}	По воде	По н-C_5H_{12}	По C_5H_{10}	s, скелета по азоту	пленки s' по н-C_5H_{12}	пленки s' по C_5H_{10}	по н-C_5H_{12}	по C_5H_{10}	
Кварц-1	—	—	—	—	—	—	—	0,78*	—	—	—	—	—
Кварц-2	—	—	—	—	—	—	—	0,48	—	—	—	—	—
Силикагели													
КСК-2	0,91	0,87	0,88	—	104	110	—	320	323	—	1,00	—	3,0
КСМ-2	0,36	—	$0,32_5$	—	37	38	—	370	75	—	0,20	—	4,1
№ 5	0,49	0,49	$0,46_5$	0,45	37	36	36	560	150	280	0,27	0,49	3,4
№ 8	0,25	0,25	$0,22_5$	0,21	24	—	26	540	0	30	0	0,12	3,5

* На обоих образцах кварца были сняты изотермы адсорбции паров н-пентана, оказавшиеся аффинными. Из постоянного отношения их ординат была определена удельная поверхность кварца-1 (0,78 $м^2/г$) через поверхность кварца-2, определенную по адсорбции паров азота (0,48 $м^2/г$).

Из таблицы видно, что объем жидкого адсорбата, сорбируемый при насыщении, v_s, в случае широкопористого силикагеля для воды, азота и для пентана одинаков. В случае тонкопористых образцов v_s для н-пентана и циклопентана немного меньше v_s для воды и азота, что связано с несколько меньшей доступностью тонких пор силикагелей № 5 и № 8 для этих веществ, обладающих значительно бо́льшим молекулярным объемом. Молекулы углеводородов труднее проникают в тонкие зазоры между частицами кремнезема, образующими корпускулярную структуру скелета силикагеля [30—32].

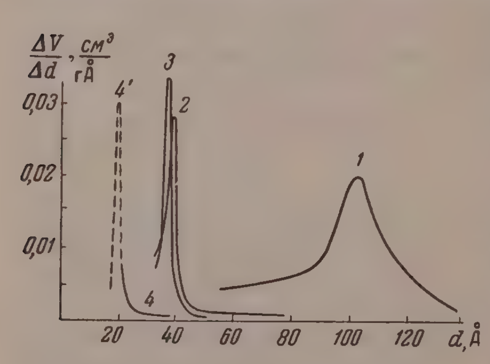


Рис. 6. Кривые распределения объема пор по их диаметрам для силикагелей: *1* — КСК; *2* — КСМ; *3*—№ 5; *4—4'* — № 8

Величина s', определенная по капиллярной конденсации в области гистерезиса, для н-пентана в случае широкопористого силикагеля КСК совпадает с поверхностью его скелета s, что является типичным для адсорбентов второго структурного типа [33]. В случае тонкопористых образцов КСМ, № 5 и № 8 s' много меньше s, в особенности для н-пентана, что связано с заполнением значительной части объема пор до начала гистерезиса. Величина s'/s для циклопентана больше, чем для н-пентана, вследствие, вероятно, меньшей толщины адсорбционного слоя циклопентана в доступных для его адсорбции частях пор (плоские и более компактные молекулы). С этим связано наличие капиллярно-конденсационного гистерезиса в случае адсорбции паров циклопентана даже на наиболее тонкопористом образце № 8. Отсюда следует, что для исследований тонкой пористости гелей удобно применять наряду с водой [24] и циклопентан, особенно в тех случаях, когда вода химически реагирует с адсорбентом, как, например, с окисью алюминия [34] или с окисью магния [35].

В последнем столбце табл. 2 приведено содержание «структурной воды» силикагелей. Влияние дегидратации поверхности на адсорбцию ароматического углеводорода было рассмотрено в работе [36]. На адсорбцию насыщенных углеводородов дегидратация поверхности влияет в меньшей степени. Подробнее этот вопрос будет изучен позже.

Изотермы адсорбции паров этих углеводородов, так же как бутана [1] и изопентана [23], хорошо описываются в начальной части уравнением полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера. На рис. 7 показаны изотермы адсорбции паров н-пентана на кварце и трех силикагелях различной пористости в координатах уравнения БЭТ. При сужении пор константа C этого уравнения возрастает так же, как это было нами замечено для адсорбции бутана [1] и изопентана [23].

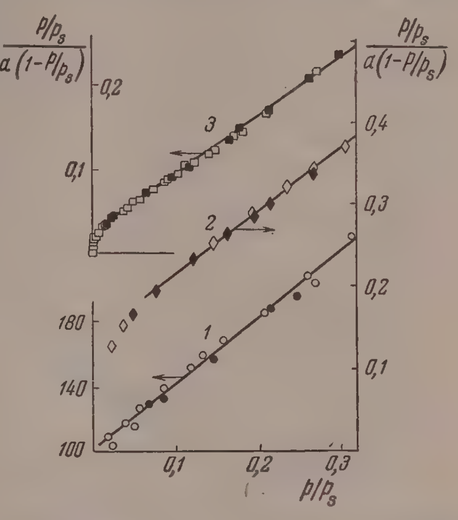


Рис. 7. Изотермы адсорбции паров н-пентана на кварце и силикагелях: *1* — кварц, *2* — КСМ; *3* — № 8 в координатах уравнения БЭТ

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПЕНТАНОВ

На рис. 8 справа представлены полученные нами абсолютные изотермы адсорбции паров н-пентана на кварце-1 и на силикагелях: крупнопористом КСК и тонкопористом № 8. На этот же рисунок нанесены данные работы Гарриса и Эммета [4] для стеклянных шариков пирекс размером 2—5 μ, пересчитанные нами на абсолютные величины адсорбции делением на величину поверхности, определенную этими авторами по адсорбции паров азота. Из рисунка видно, что абсолютные величины адсорбции пентана для непористых образцов кремнеземов совпадают во всей изученной области давлений. С этой изотермой в начальной мономолекулярной области совпадает абсолютная изотерма адсорбции н-пентана на крупнопористом силикагеле. Отличие адсорбции пентана на этом силикагеле от адсорбции на непористых адсорбентах (кварце и стеклянных шарах) наблюдается лишь в области высоких давлений пара — в области наложения на полимолекулярную адсорбцию вторичного процесса капиллярной конденсации.

Абсолютная изотерма в начальной области (от $p/p_s = 0,05$ до $p/p_s = 0,3$) подчиняется уравнению БЭТ с константами $C \approx 4,5$, $\alpha_m = 2,6$ μ*моль/м*^{2}:

$$\alpha \approx 2,6 \frac{4,5\, p/p_s}{(1-p/p_s)(1+3,5\, p/p_s)}\ \mu\ \text{моль/м}^2. \quad (1)$$

Константа α_m позволяет определить величину площади, занимаемой молекулой н-пентана в плотном монослое на поверхности непористого и крупнопористого кремнезема: $\omega_0 = 1/\alpha_m N$, где N — число Авогадро, если α_m выражена в *моль/м*^{2}.

Чтобы не загромождать рисунка, в правой его части приведена изотерма адсорбции паров пентана только на самом тонкопористом силикагеле № 8. На рис. 8 слева представлены абсолютные изотермы адсорбции паров н-пентана на том же кварце и силикагеле КСК с размерами пор 104 Å, а также приведенные к ним изотермы адсорбции н-пентана для тонкопористых образцов КСМ, № 5 и № 8 с размерами пор около 38, 36 и 24 Å.

Приведенные изотермы адсорбции н-пентана получены, как и абсолютные изотермы для кварца и крупнопористого силикагеля КСК, делением опытных величин адсорбции на удельную поверхность, определенную по БЭТ из

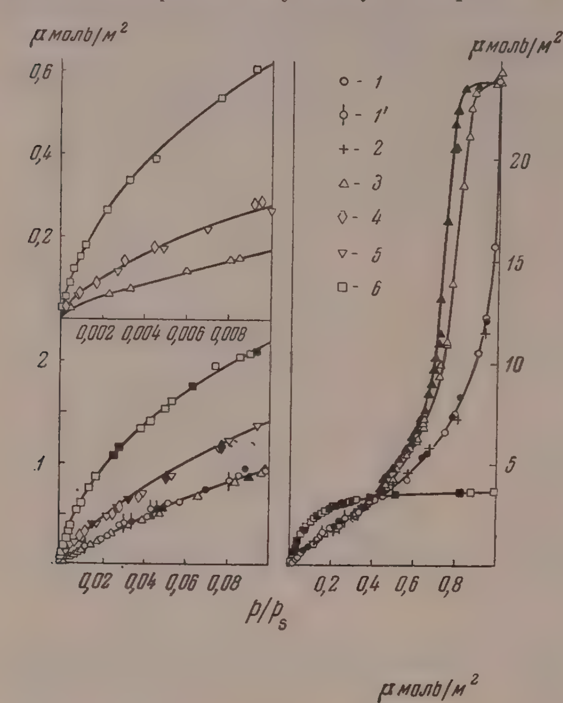


Рис. 8. Абсолютные и приведенные изотермы адсорбции паров н-пентана на: *1* и *1′* — кварце; *2* — стеклянных шариках пирекс; *3* — силикагелях КСК; *4*— КСМ; *5*— № 5; *6*— № 8

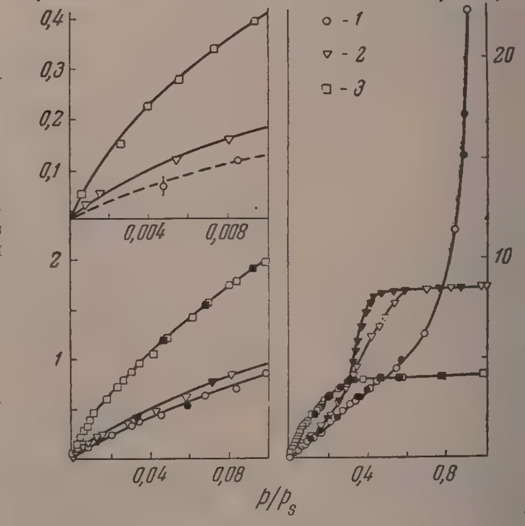


Рис. 9. Абсолютные и приведенные изотермы адсорбции паров циклопентана: *1* — на кварце и силикагелях; *2*—№ 5; *3*—№ 8

низкотемпературных изотерм адсорбции паров азота. Однако здесь возникают три осложнения. Во-первых, часть наиболее тонких пор, еще доступных для молекул азота, может быть уже недоступна для более крупных молекул пентана. Во-вторых, адсорбционный потенциал для пентана в тонких порах повышен (более крутой подъем изотерм, бо́льшие величины дифференциальных теплот адсорбции [1, 37], бо́льшие значения констант

[1, 23]), что приводит к отступлению от правильного послойного за-олнения, соответствующего гладкой поверхности или поверхности круп-ых пор. В-третьих, для тонкопористых образцов определение s и по азоту ановится ненадежным по тем же причинам. Поэтому для тонкопористых бразцов изотермы адсорбции, отнесенные к поверхности, определенной о адсорбции паров азота, следует рассматривать лишь как при-еденные к абсолютной изотерме адсорбции для квар-а и крупнопористых силика-лей *. Это не меняет после-овательности расположения зотерм, ибо доступная поверх-ость для молекул н-пентана ожет быть только меньше, чем ля азота. Такое приведение озволяет выявить возмущаю-ее влияние сужения пор сили-геля на адсорбцию этих угле-дородов.

Из рис. 8 видно, что наи-льшая крутизна изотермы в чальной области наблюдается я наиболее тонкопористого разца № 8 с диаметром пор оло 24 Å.

Как уже отмечалось ранее, ликагели № 5 и КСМ облада-т примерно одинаковыми раз-рами пор (рис. 6). Несмотря различие опытных величин сорбции (*ммоль/г*, см. рис. 3), иведенные (отнесенные к по-рхности, определенной по азо-) изотермы адсорбции паров нтана на этих двух образ-х в начальной области совпадают. Это указывает на то, что от-онение этих изотерм от абсолютной изотермы адсорбции на гладкой верхности зависит в начальной области лишь от размеров пор. При бли-сти этих размеров, несмотря на разницу в общих суммарных объемах р (0,49 $см^3/г$ для образца № 5 и 0,32 $см^3/г$ для КСМ), приведенные изо-мы адсорбции совпадают.

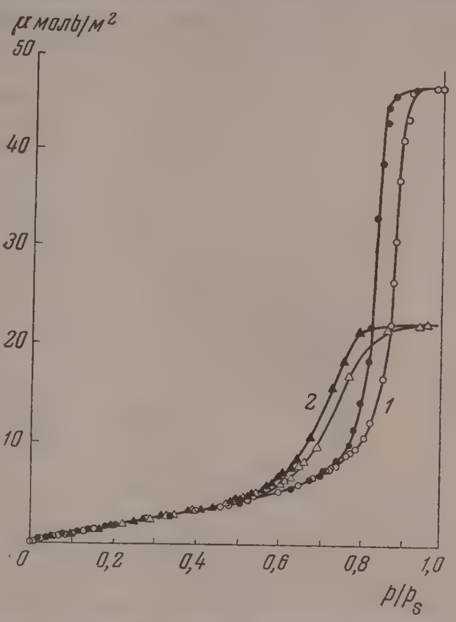


Рис. 10. Абсолютные изотермы адсорбции паров изопентана на образцах эталонного ряда силикагелей: *1*—№ 1 и *2*—№ 2 по данным работы [23]

Таким образом найденное отклонение приведенных изотерм адсорб-и тонкопористых образцов от единой абсолютной изотермы адсорбции непористых и крупнопористых образцах той же химической природы яется мерой усиления адсорбционного потенциала при сужении пор, оисходящего за счет проявления аддитивных свойств дисперсионных ı.

В области высоких относительных давлений пара абсолютная изотер-адсорбции на силикагеле КСМ, в силу меньшей величины объема пор, т, конечно, ниже, чем для образца № 5.

На рис. 9 представлены абсолютные изотермы адсорбции паров цикло-тана на кварце-2 и силикагелях с размерами пор около 36 и 24 Å. Для скопористых образцов изотермы отнесены также к поверхности, вычис-ной из адсорбции паров азота. Из рисунка видно, что для тонкопори-го образца изотерма адсорбции идет круче и выше изотермы на кварце.

* Приведение изотерм производится и простым совмещением их с абсолютной термой при каком-либо значении p/p_s [38, 23].

Сопоставляя рис. 8 и 9, можно заметить, что по сравнению с изотермой для н-пентана абсолютная изотерма адсорбции паров циклопентана на пористых кремнеземах для тех же самых образцов идет ближе к изотерме, полученной на кварце. Это свидетельствует о том, что для плоской дискообразной молекулы циклопентана, обладающей и меньшим молекулярным объемом, сужение пор приводит к росту адсорбционного потенциала при меньших их размерах, чем для н-пентана, или что при одних и тех же размерах пор молекулы н-пентана испытывают большее возмущающее действие от сближения стенок пор, чем молекулы циклопентана. Об этом можно

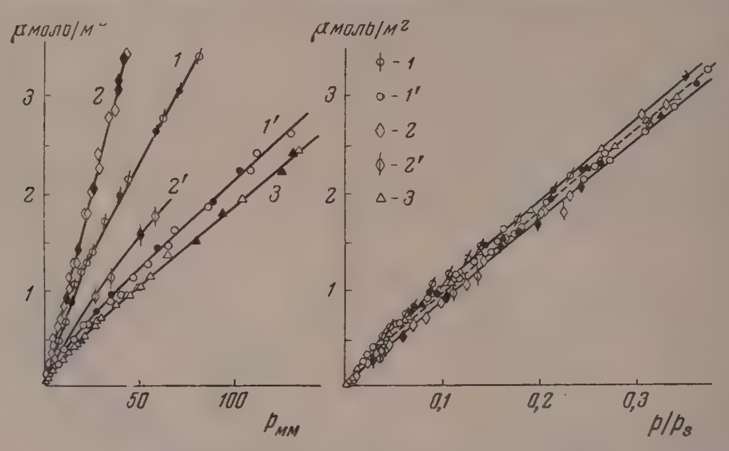


Рис. 11. Абсолютные изотермы адсорбции паров н-пентана *1* — при 0° и *1'* — при 20° и циклопентана *2* — при 0° и *2'* — при 20° на кварце и паров изопентана *3* — при 14° на силикагеле № 2 [23]

судить также по величинам константы C уравнения БЭТ. Для образца № 8 константа C для н-пентана равна около 20, а для циклопентана около 10.

На рис. 10 даны абсолютные изотермы адсорбции изопентана на двух крупнопористых силикагелях с размерами пор 210 и 100 Å. Эти изотермы адсорбции практически совпадают в начальной мономолекулярной области, причем эта область хорошо описывается уравнением БЭТ с константами $C = 4,2$ и $\alpha_m = 2,8$ μ *моль/м²*. Влияние дальнейшего сужения пор на адсорбцию паров изопентана аналогично влиянию в случае н-пентана. Подробно эти изотермы обсуждены в работе [23].

Таким образом адсорбционные свойства единицы поверхности кристаллического непористого кварца и широкопористого (с размерами пор больше 50 Å) силикагеля оказываются близкими. Это позволяет делать ряд важных сопоставлений, не ставя новых трудоемких опытов.

На рис. 11 сопоставлены изотермы адсорбции паров трех пентанов на кремнеземах, для которых пористость еще не влияет на энергию адсорбции. Слева на оси абсцисс отложено абсолютное давление p в *мм* рт. ст., справа — относительное давление p/p_s. Из рисунка видно, что изотермы адсорбции этих пентанов в зависимости от относительного давления близки и для целей грубой оценки могут быть приблизительно выражены в начальной области одним общим уравнением БЭТ с константами $C = 3,7$ и $\alpha_m = 2,$ μ-*моль/м²*.

Поскольку величины упругости паров p_s при одной и той же температуре различны, изотермы адсорбции, выраженные в функции абсолютного давления паров для этих углеводородов p, расходятся, причем при одном и том же p сильнее адсорбируется циклопентан, затем н-пентан и, наконец, изопентан. Эта разница определяется, в основном, величинами теплот конденсации этих углеводородов.

Для разветвленных изомеров энергия адсорбции меньше, чем для угле-
дородов нормального строения [7, 11] благодаря большему удалению
сти атомов молекулы от поверхности адсорбента.

Избирательность адсорбции из смеси паров изученных пентанов на
епористом кремнеземе при данной температуре определяют величины
арциальных давлений компонентов. При равенстве этих парциальных
авлений из смеси пентанов в начальной мономолекулярной области
олжен адсорбироваться преимущественно циклопентан, затем нормаль-
ый пентан и, наконец, изопентан *.

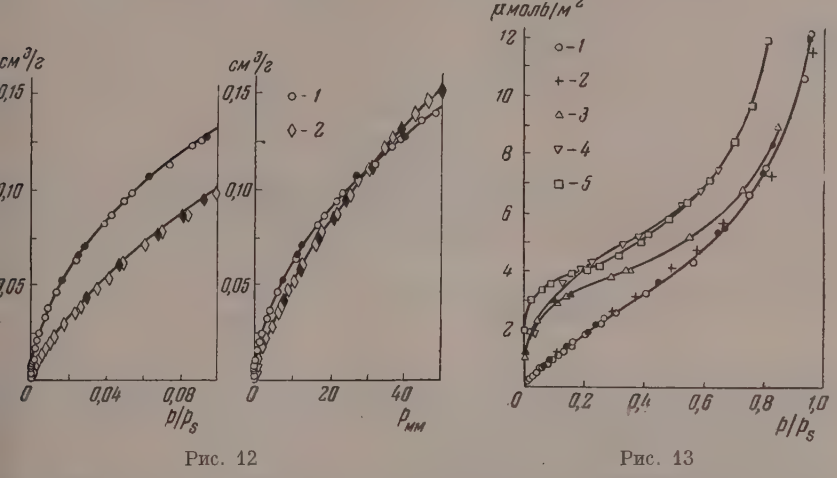


Рис. 12 Рис. 13

ис. 12. Изотермы адсорбции паров: *1* — н-пентана и *2* — циклопентана на силикагеле № 8

ис. 13. Абсолютные изотермы адсорбции паров н-пентана на: *1* — кварце; *2* — стек-
нных шариках; *3* — сульфате бария; *4* — саже окисленной и *5* — саже графити-
рованной

Для практики важно предсказать преимущественную адсорбцию из
меси циклопентана и н-пентана на тонкопористом силикагеле. Выше было
оказано, что молекулы циклопентана испытывают усиление энергии
дсорбции в тонких порах (при равных их размерах) в меньшей степени,
ем молекулы н-пентана. На рис. 12 приведены изотермы адсорбции паров
ормального пентана и циклопентана на образце № 8 в виде зависимости
бъема адсорбированной жидкости от относительного давления p/p_s и от
бсолютного давления p (в *мм* рт. ст.). Из левой части рисунка следует,
то при тех же относительных давлениях н-пентан адсорбируется в боль-
ей степени, чем циклопентан. Но, как уже было сказано, об избиратель-
ости удобнее судить по зависимости адсорбции от абсолютного давления,
тобы можно было сравнивать парциальные давления компонентов в смеси.
равая часть рис. 12 указывает на уменьшение избирательности при рав-
ых парциальных давлениях в области небольших общих давлений (до
) *мм* рт. ст. при 20°). Таким образом варьируя пористость адсорбента,
ожно менять избирательность адсорбции компонентов этой смеси.

В заключение сопоставим абсолютные изотермы адсорбции паров н-пен-
ана на непористых или малопористых адсорбентах разной природы. На
ис. 13 приведены эти изотермы адсорбции на кремнеземе по нашим дан-

* К сожалению, мы не располагали наиболее разветвленным изомером — нео-
ентаном (тетраметилметаном). Он должен адсорбироваться еще слабее.

ным для кварца, по данным Гарриса и Эммета [4] для шариков стекла пирекс, на сульфате бария (по данным Н. Н. Авгуль, Г. И. Березина, А. В. Киселева и И. А. Лыгиной, полученным в лаборатории сорбционных процессов Института физической химии Академии наук СССР), на саже «сферон-6» по данным [11] и на графитированной саже «графон» по данным [10]. Из рисунков видно, что кремнезем адсорбирует этот насыщенный углеводород относительно весьма слабо. Увеличение плотности адсорбента и большее поляризующее действие ионов в случае $BaSO_4$ существенно увеличивают адсорбцию пентана (так же как и азота [38]), особенно в мономолекулярной области. Наиболее сильно пентан адсорбируется на

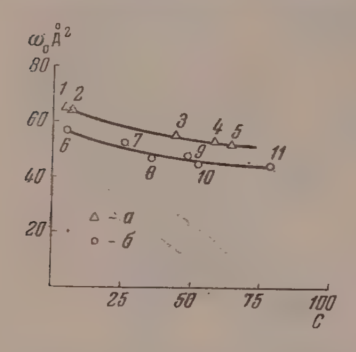


Рис. 14. Зависимость величины ω_0 для: *а* — н-пентана и *б* — н-бутана от величины константы *C* уравнения БЭТ: *1* — кварц; *2* — стеклянные шарики [4]; *3* — серебро [4]; *4* и *8*—сажа «сферон» [11]; *5* — сажа «графон» [10]; *6* — кремнезем [1]; *7* — вольфрам [39]; *9* — сажа [40]; *10* — окись цинка [39] и *11* — закись никеля [41]

поверхности графита в случае проявления чисто дисперсионных взаимодействий, причем не только в мономолекулярной, но и во всей изученной полимолекулярной области. Эти данные сходны с ранее полученными для адсорбции паров н-бутана [1].

Опираясь на полученные нами абсолютные изотермы адсорбции паров пентана, можно легко определять удельные поверхности адсорбентов. Однако необходимо иметь в виду, что значения удельных поверхностей, вычисляемые по уравнению БЭТ из изотерм адсорбции паров пентана, могут быть надежными лишь для непористых и крупнопористых адсорбентов. Для расчета удельных поверхностей кремнеземов этих структурных типов по адсорбции паров н-пентана, исходя из абсолютной изотермы, можно предложить ряд простых формул. Например, $s = 1{,}00\, a$ при $p/p_s = 0{,}1$; $s = 0{,}55\, a$ при $p/p_s = 0{,}2$ или приближенно $s = a/(0{,}22 + 7{,}53\, p/p_s)$ при любых p/p_s в интервале от 0,05 до 0,25; здесь a — величина адсорбции в μ *моль/г*, а s — поверхность в *м²/г*.

Анализ абсолютных изотерм адсорбции паров н-бутана [1] на непористых и крупнопористых адсорбентах разной химической природы показал, что величина площади, занимаемой молекулой бутана в плотном монослое $\omega_0 = 1/\alpha_m$, определяемая через α_m из уравнения БЭТ, зависит от природы скелета и состояния поверхности адсорбента. Из рис. 13 следует, что это справедливо и для адсорбции паров пентана. В связи с этим возникает вопрос о правильном выборе для каждого конкретного случая такой величины ω_0, которая при применении уравнения БЭТ дает возможность получить удельную поверхность непористых и крупнопористых образцов адсорбентов, совпадающую со значением, рассчитанным по низкотемпературной адсорбции паров азота. Исследование абсолютных изотерм адсорбции паров н-бутана [1] и н-пентана показало, что ω_0 связана с другой константой уравнения БЭТ — с «энергетической» константой C.

На рис. 14 представлена зависимость ω_0 н-бутана (кривая *б*) и н-пентана (кривая *а*) от величины константы C уравнения БЭТ, полученная для ряда адсорбентов: кремнеземов, саж, металлов и окислов металлов. С ростом C ω_0 падает, т. е. с ростом энергии адсорбции образуется более плотный мономолекулярный слой этих углеводородов. Эта зависимость

которая нуждается в дальнейшей проверке и уточнении) позволяет правильно выбрать значение ω_0 для расчета удельной поверхности непористых и крупнопористых адсорбентов разной химической природы.

Сужение пор до размеров, меньших 50 Å, т. е. переход к адсорбентам третьего структурного типа, вызывает, как уж отмечалось выше, резкий рост константы C вследствие увеличения дисперсионной части энергии взаимодействий молекул углеводородов со скелетом адсорбента. В этом случае определение удельной поверхности по адсорбции паров н-пентана становится уже ненадежным, и здесь следует применять вещества, адсорбция которых менее чувствительна к сужению пор.

Авторы благодарят Л. Д. Белякову и Е. В. Храпову за предоставление некоторых структурных характеристик примененных адсорбентов, В. С. Броншвагера за помощь при сборке установки и Е. А. Михайлову за предоставление чистых углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. При помощи метода вакуумной капиллярной микробюретки определены изотермы адсорбции паров н-пентана и циклопентана на молотом кварце и на силикагелях разной структуры и вычислены абсолютные и приведенные изотермы адсорбции.

2. Абсолютная изотерма адсорбции паров пентана на кварце совпадает с абсолютной изотермой на шариках пирекс и с абсолютной изотермой на крупнопористом силикагеле.

3. В функции относительного давления паров в адсорбционной области абсолютные изотермы адсорбции н-, цикло- и изо-пентанов близки. При одинаковых абсолютных давлениях паров величины адсорбции соответствуют последовательности: циклопентан $>$ н-пентан $>$ изопентан.

4. Сужение пор до размеров, меньших 50 Å, вызывает искажение изотерм адсорбции паров пентанов, адсорбция и энергия адсорбции увеличиваются в области малых давлений паров, причем для образцов силикагелей с близкими размерами пор, несмотря на различие в общем объеме пор, это увеличение также близко.

5. На непористых адсорбентах различной природы величины адсорбции н-пентана в мономолекулярной области соответствуют последовательности: графит $>$ сульфат бария $>$ кремнезем.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 10.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Журн. физ. химии, 29, 904, 1955.
2. M. T. Isselstein, Phys. Zs., 29 873, 1928.
3. H. Schluter, Zs. phys. Chem., A153, 68, 1937.
4. B. L. Harris, P. H. Emmett, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 811, 1949.
5. Д. П. Тимофеев, Диссертация, Москва, 1947.
6. P. B. Ganguly, B. P. Gyani, Bull. Patna Sci. Coll. Phil. Soc., 15, 29, 1945; Chem. Abstr., 42, 1101, 1945.
7. G. Beggerow, P. Harteck, Zs. phys. Chem., A193, 265, 1944.
8. T. Baba, Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 190, 1930.
9. R. M. Barrer, N. MacKenrie, D. M. MacLeod, Journ. Phys. Chem., 58, 563, 1954.
10. M. L. Corrin, J. Am. Chem. Soc., 73, 4061, 1951.
11. R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 40, 1950.
12. W. D. Schaeffer, M. H. Polley, W. R. Smith, Journ. Phys. Coll. Chem., 54, 227, 1950.
13. F. Goldmann, M. Polanyi, Zs. phys. Chem., A132, 332, 1928.
14. J. W. McBain, M. R. Lucas, P. F. Chapman, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2668, 1930.
15. D. H. Jackman, A. M. Bakr, H. G. Smith, Journ. Phys. Chem., 34, 1439, 1930.
16. Б. П. Брунс, М. Максимова, Журн. физ. химии, 4, 534, 1933.

17. Е. Д. Заверина, М. М. Дубинин, Журн. физ. химии, 13, 151, 1939
18. М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, Журн. физ. химии, 21, 1213, 1947
22, 133, 1948.
19. А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг, Н. А. Прибыткова
Изв. ОХН АН СССР, 1952, 1323.
20. А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг, ДАН, 79, 263, 1951.
21. W. Raush, Zs. phys. Chem., A201, 32, 1952.
22. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Журн. физ. химии, 29, 889, 1955
23. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86
349, 1952.
24. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Е. Неймарк, Журн. физ. хи
мии, 28, 1804, 1954.
25. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 94
915, 1954.
26. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 107, 1955.
27. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 55, 741, 1947.
28. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
29. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Журн. физ. хи
мии, 29, 316, 1955.
30. А. В. Киселев, Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 6, 46
1955.
31. А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
32. Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, ДАН, 103, 1039, 1955.
33. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 23, 452, 1949.
34. А. В. Киселев, И. В. Смирнова, Журн. физ. химии, 23, 1018, 1949
35. R. G. Razouk, R. Sh. Mikhail, Journ. Phys. Chem., 59, 636, 1955.
36. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева
ДАН, 94, 85, 1954.
37. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, ДАН, 110, 1009, 1956.
38. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277
1952.
39. R. T. Davies, J. W. De-Witt, P. H. Emmett, Journ. Phys. Chem.
51, 1232, 1947.
40. P. C. Carman, F. R. Raal, Trans. Farad. Soc., 49, 1465, 1953.
41. G. D. Schreiner, C. Kemball, Trans. Farad. Soc., 49, 190, 1953.

THE ABSOLUTE ADSORPTION ISOTHERMS OF NORMAL-, ISO- AND CYCLO-PENTANE VAPORS ON QUARTZ AND SILICA GELS

***A. V. Kiselev* and *Yu. A. El'tekov* (Moskow)**

Summary

By a vacuum capillary microburette method adsorption isotherms have been dete mined of n-pentane, isopentane and cyclopentane vapors on quartz powders and sili gels of different structural types. The absolute isotherms for the quartz in the adsorptic region coincide with those for silica gels with wide pores.

For all three pentanes the isotherms are satisfactorily expressed by a single BE equation. At equal vapor pressures the higher adsorption is exhibited by cyclopentan followed by n-pentane and finally by isopentane.

The isotherms show a steeper rise for silica gels with thin pores, the energy of adsor tion possessing higher values.

Values for the absolute adsorption of n-pentane on adsorbents of different natu follow the order: graphite > barium sulfate > silica. The area occupied by a molecule i the densely packed monolayer decreases with increasing adsorption energy.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ВАКУУМНЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ ВЕСЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Г. Г. Муттик

Для изучения гетерогенных реакций весовым методом применялись весы разных конструкций. Пружинные кварцевые весы [1] и различные конструкции коромысловых весов [2—4] применялись также и для вакуумных работ. Оригинальные крутильные весы для изучения адсорбции на малоактивных адсорбентах были построены А. И. Сараховым [5]. В ряде конструкций весы снабжены электромагнитной компенсацией [6—9], позволяющей автоматизировать запись веса [10]. Описанные конструкции весов применимы, как правило, лишь для специфических задач, причем запись веса ведется с меньшей точностью, чем это достижимо при визуальном отсчете.

Описываемые ниже весы разрабатывались для изучения адсорбции на разнообразных адсорбентах, что требовало обеспечения достаточно высокой точности взвешивания в сравнительно широком интервале изменения веса образца. Весы рассчитывались на сравнительно большую навеску, около 10 *г*. В таблице сопоставлены характеристики описываемых ниже весов с некоторыми из описанных в литературе.

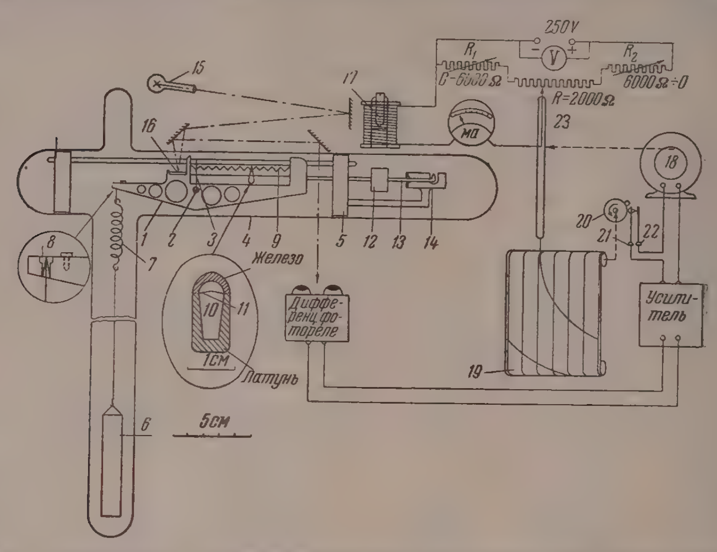
Максимальная нагрузка, *г*	Чувствительность, *г*	Диапазон взвешивания, *г*	Относительная чувствительность, %	Диапазон взвешивания, %	Автор
0,2	$1\cdot10^{-10}$	—	$1\cdot10^{-7}$	—	[3]
0,15	$2\cdot10^{-7}$	0,0012	$1,5\cdot10^{-5}$	0,8	[9]
0,1	$1\cdot10^{-5}$	0,1	$1\cdot10^{-2}$	100	[1]
1	$5,7\cdot10^{-8}$	0,001	$5,7\cdot10^{-6}$	0,25	[5]
20	$1,5\cdot10^{-4}$	0,4	$1\cdot10^{-3}$	3	[8]
10	$1\cdot10^{-4}$	1,2	$1\cdot10^{-3}$	12	Наши весы

Устройство весов. Основной частью весов (рисунок) является латунное коромысло *1* со стальной осью *2*. Ось на вольфрамовых проволочках *3* (диаметр 18 μ) подвешена внутри стеклянной Т-образной трубки *4* на пружинном каркасе *5*. К переднему концу коромысла на такой же проволочке подвешивается ведрышко *6* с образцом; вес образца вместе с ведрышком и пружинкой составляет 10—11 *г*. Ось коромысла изготовлена из твердой стали и закалена; вольфрамовые подвесы плотно зажимаются в разрезах концов оси винтами, эта ось коромысла играет роль опорной призмы коромысла. Передний конец коромысла имеет стальную закаленную втулку *8*, сквозь коническое отверстие которой проходит вольфрамовый подвес, —эта втулка играет роль передней призмы коромысла. Задний конец коромысла, более длинный и тяжелый, уравновешивает исследуемый образец. Коромысло снабжено зубчатой рейкой *9*, по которой можно переставлять рейтер *10*. Вес рейтера составляет 1 *г*, а перестановка его на один зубец соответствует 0,1 *г*. Верхняя часть рейтера железная, а нижняя — латунная. Внутри него, несколько выше центра тяжести, имеется тонкая вольфрамовая проволочка *11*. Рейтер висит на этой проволочке, нигде больше не касаясь коромысла, что обеспечивает постоянство его положения. Рейка *9* имеет двенадцать зубцов, рейтер переставляется по ним при помощи вспомогательного электромагнита (на рисунке не изображен). Точное уравновешивание коромысла осуществляется изменением силы тока в катушке электромагнита, который притягивает сердечник из трансформаторного железа *12*, прикрепленный к указателю коромысла *13*. Изменяя при помощи реостатов R_1 и R_2 силу тока в катушке электромагнита, можно скомпенсировать изменение веса образца в пределах 0,1 *г*; при большем изменении веса переставляется рейтер.

Нулевое положение коромысла определяется по положению конца указателя при помощи оптической трубы. Для того чтобы такое определение не зависело от положения этой трубы, к каркасу весов *5* прикреплена пластинка *14* с вырезом. Конец указателя *13* и верхний обрез пластинки находятся в одной вертикальной плоскости и одновременно находятся в фокусе трубы. В нулевом положении коромысла конец указателя находится на одном уровне с верхним обрезом этой пластинки, что позволяет установить нулевое положение коромысла с погрешностью, не превышающей 10″, и случайное смещение трубы не вносит дополнительной погрешности. Неизменность положения каркаса весов контролируется уровнем с чувствительностью ±2,5″, расположенным на штативе, поддерживающем стеклянный тройник.

Устройство для автоматической записи. Осветитель *15* посылает пучок света на зеркальце коромысла *16*; отраженный луч попадает через

систему зеркал на фотоэлементы дифференциального фотореле *, сигнал от которого поступает на усилитель самописца **. Последний перемещает движок специально вмонтированного в него потенциометра R, посредством которого самописец управляет током в катушке электромагнита. Катушка электромагнита намотана медной проволокой, диаметром 0,15 *мм*, на эбонитовой трубке; сопротивление обмотки 1760 Ω. Трубка катушки имеет внутреннюю резьбу, по которой может передвигаться сердечник *17* (несколько листочков трансформаторного железа, помещенных в трубку из органического стекла). При юстировке сердечник ставится так, чтобы при силе тока



в катушке, равной 30 mA, соответствующей максимальному показанию миллиамперметра, сила тяги электромагнита соответствовала 0,1 *г*.

Цепь электромагнита и потенциометра питается от стабилизированного выпрямителя 250 V ***. Миллиамперметр (класса 0,1) включен последовательно с электромагнитом. Его показания являются мерой силы тяги электромагнита. По этому прибору весы калибруются, и по показаниям его проверяются результаты записи самописца, когда производится юстировка зеркал, смена осветителя, регулировка реле и т. п. Цепь электромагнита, кроме потенциометра, связанного с самописцем, включает реостаты R_1 и R_2, необходимые для расширения пределов электромагнитной компенсации без снижения точности записи по сравнению с отсчетом по миллиамперметру ****.

Работа весов. В положении равновесия луч от осветителя *15*, отраженный от зеркальца коромысла, симметрично освещает фотоэлементы дифференциального реле, ламповый мост находится в равновесии, на усилитель самописца сигнал не поступает, двигатель *18* находится в покое. Если в результате изменения веса образца коромысло наклоняется (например, вправо), то ламповый мост фотореле выходит из равновесия, на усилитель самописца поступает сигнал, и реверсивный двигатель передвигает движок потенциометра R вправо, увеличивая ток в катушке электромагнита, коромысло возвратится в исходное положение, восстановится равная освещенность фотоэлементов реле, и двигатель остановится. Перо самописца *19* отразит это на ленте, передвинувшись вправо. Если изменение веса образца приведет к тому, что перо самописца дойдет до края бумажной ленты, то следует перейти на другой участок записи, изменив для этого сопротивления R_1 и R_2. При этом перо самописца вернется к началу шкалы и запись будет продолжаться. Весы предварительно калибруются

* Схема этого реле близка к примененной нами ранее [11].

** В описываемом устройстве в качестве самописца применен потенциометр типа ЭПП-09 индекс 9111900000, который является наиболее подходящим для этой цели прибором из выпускаемых промышленностью.

*** Стабильность этого напряжения контролируется вольтметром (класса 0,1).

**** Для обеспечения записи веса с точностью 0,1 *мг* в интервале 0,1 *г*, необходимо регистрировать ток электромагнита с погрешностью 0,1%. Миллиамперметр класса 0,1 удовлетворяет этим требованиям, но самописец ЭПП-09 является прибором класса 0,5. В связи с этим шкала миллиамперметра была разбита на четыре участка. Переход с одного участка на другой осуществляется изменением сопротивления R_1 и R_2 (для первого участка R_1= 0, R_2= 6000 Ω; для второго R_1= 2000 Ω, R_2= 4000 Ω; для третьего R_1= 4000 Ω, R_2= 2000 Ω и для четвертого R_1= 6000 Ω, R_2= 0).

при помощи разновесок; для каждого положения рейтера строится калибровочная кривая зависимости силы тока в электромагните от веса образца.

Переделка электронного автоматического потенциометра. Потенциометр ЭПП-09 предназначен для записи температуры при помощи термопары. Чтобы применить его для записи веса, источник питания отключается, а клеммы, к которым он присоединялся, замыкаются накоротко. Нормальный элемент отключается. Выход дифференциального реле присоединяется к клеммам «термопара». К крышке, прикрывающей реохорд самописца, прикрепляется проволочный потенциометр R_1 так, чтобы движок потенциометра можно было соединить с осью движка реохорда самописца. Сопротивление потенциометра равно 2000 Ω; он должен допускать длительное прохождение через него тока около 30—35 mA без значительного нагрева обмотки; линейность сопротивления потенциометра должна быть не хуже 0,1%.

В самописце необходимо установить прерыватель, включающий реверсивный двигатель лишь на 0,1—0,2 сек., через каждые 2—3 сек.*. Этот прерыватель необходим в связи с тем, что коромысло представляет собой своеобразный маятник, и в системе автоматической его балансировки могут возникнуть автоколебания — коромысло будет раскачиваться, не успокаиваясь. Установить воздушный или жидкостный демпфер невозможно, так как весы должны работать в вакууме. Электромагнитный демпфер также неприменим из-за влияния на железный середечник коромысла. Если же включать балансирующее устройство лишь на короткие промежутки времени, в остальное время, оставляя ток в катушке электромагнита неизменным, то автоколебания не возникают. Прерыватель устанавливается в механизме подачи ленты. На ось *Д* ** редуктора прикрепляется кулачок *20*, а на стенке редуктора — пружины с контактами *21* и *22*, положение пружин подбирается так, чтобы время замыкания контакта было 0,1—0,2 сек. Контакты включаются в разрыв одной из обмоток реверсивного двигателя.

Установка весов. Описываемые весы разрабатывались для изучения медленно текущих процессов, требующих регистрации веса в течение многих часов, а в ряде случаев и месяцев. В связи с этим требовалась большая стабильность нулевого положения весов. Для этого стеклянный тройник весов прикреплен к солидному штативу, который при помощи кронштейна укреплен на капитальной стене. Тройник с деталями весов, электромагнит и другие узлы помещены в термостат; его передняя стенка имеет окно из органического стекла. Осветитель зеркала и реле прикреплены к крышке термостата вне его. В термостате при помощи контактного термометра и нагревателя температура поддерживается в пределах 0,1°.

Область применения весов. Описанные выше весы могут применяться для широкого круга исследований гетерогенных процессов, связанных с термическим разложением, гидратацией, возгонкой и т. п., в особенности в случаях, когда процесс необходимо провести в среде определенного газа, пара или в вакууме. Эти весы оказались весьма удобными для исследования адсорбционных процессов.

Выражаю глубокую благодарность В. С. Бронтвагеру за неоценимую помощь при конструировании и изготовлении установки, а также А. В. Киселеву, К. Д. Щербаковой, О. М. Джигит и В. П. Древингу за поддержку этой работы.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 9.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. McBain, A. M. Bakr, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 690, 1926.
2. H. Petterson, Dissertation, Stokholm, Goeteborg, 1914.
3. H. Petterson, Proc. Roy. Soc., A32, 209, 1920.
4. R. Stromberg, Phis. Ber., 11, 602, 1930.
5. А. И. Сарахов, ДАН, 86, 989, 1952.
6. J. W. McBain, H. G. Tanner, Proc. Roy. Soc., A125, 579, 1929.
7. S. J. Gregg, Journ. Chem. Soc., 7, 561, 1946.
8. S. J. Gregg, M. F. Wintle, Journ. Sci. Intsr., 23, 259, 1946.
9. F. C. Edwards, R. R. Baldwin, Anal. Chem., 23, 357, 1951.
10. J. Eyraud, Journ. chim. phys., 47, 104, 1950.
11. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 23, 577, 1949.

EXPERIMENTAL METHODS AND TECHNIQUES. A RECORDING VACUUM BALANCE FOR STUDYING THE KINETICS AND EQUILIBRIA OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

G. G. Muttik (Moscow)

Summary

A vacuum electromagnetic balance has been described, automatically recording weights by pen on a paper tape. For sample weights up to 10 g. the registration in the range of 1.2 g. has an accuracy of 1.10^{-4} g.

---

* Время включения двигателя выбирается таким, чтобы перемещение пера самописца за время замыкания контакта не превышало 1 *мм*.

** См. Инструкцию на потенциометр ЭПП-09 выпуск 1951 г., стр. 19, фиг. 11.

ДИСКУССИЯ

ОБ ОТНОШЕНИИ ИДЕЙ Н. А. ШИЛОВА К СОВРЕМЕННЫМ ПРЕДСТАВЛЕНИЯМ О МЕХАНИЗМЕ ГОМОГЕННОГО КАТАЛИЗ

Е. А. Шилов

В недавней статье Б. М. Беркенгейма, Н. Н. Семенова и В. В. Серпинского [высказано суждение, будто представление о тримолекулярном донорно-акцепторн механизме химических реакций противоречит идее химической индукции Н. А. Ш лова и напоминает оствальдовский механизм катализа.

Это суждение неверно. Оно основано на недоразумении, которое заключается в то что авторы статьи приписали мне вывод о протекании донорно-акцепторных реакц путем тройных соударений.

На самом деле теория донорно-акцепторных гетеролитических реакций (принц *D*→*M*→*A*) постулирует течение химических реакций через отдельные стадии образ вания и разрушения промежуточных комплексов [2]. В некоторых своих сочинения я прямо указывал, что тройные столкновения в механизме химических реакций пра тически исключаются [3]; в других — это указание опускалось как само собой раз меющееся.

В связи с этим нет никакого противоречия между концепцией донорно-акцепто ного механизма и представлениями Н. А. Шилова в области гомогенного катализ Обе концепции постулируют образование лабильных промежуточных комплексо реагирующих с различными молекулами, находящимися в смеси. Самое «сопряжени химических реакций», открытое Н. А. Шиловым,— это не характерный для теор принцип, а только метод доказательства образования промежуточных активных ком лексов. Этот метод и сейчас сохраняет свою убедительность, но мы научились тепер определять промежуточные соединения и другими не менее доказательными методам

Современная теория подробнее и конкретнее определяет структуру и энергетич ские особенности промежуточных и переходных комплексов, но основная идея мех низма реакции остается той же, что и в представлениях Н. А. Шилова.

Эта идея методологически противопоставлена формальным и агностическим п строениям Оствальда, в особенности тому его допущению, что катализатор толь ускоряет химическую реакцию, которая медленно идет и в его отсутствие. Современна теория, в согласии с основными представлениями Н. А. Шилова, признает, что кат лизатор создает механизм термодинамически возможной реакции, участвуя в обр зовании промежуточных комплексов.

Академия наук УССР
Институт органической химии
Киев

Поступила
15.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Беркенгейм, Н. Н. Семенов и В. В. Серпински Журн. физ. химии, **29**, 1733, 1955.
2. Е. А. Шилов, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционн способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 749.
3. Е. А. Шилов, Сб. «Проблемы механизма органических реакций», Изд-во А УССР, Киев, 1953, стр. 7.



АНАТОЛИЙ ФЕДОРОВИЧ КАПУСТИНСКИЙ

(К 50-летию со дня рождения)

29 декабря 1956 г. исполнилось 50 лет со дня рождения члена-корреспондента кадемии наук СССР, профессора, доктора химических наук — Анатолия Федоро- ча Капустинского — выдающегося исследователя энергетики химических реак- й.

Начатые в 1929 г. А. Ф. Капустинским под влиянием своих учителей — почет- го академика И. А. Каблукова и академика Э. В. Брицке — исследования по хими- ской термодинамике охватили различные области неорганической химии и различные ъекты (кристаллические вещества, растворы, газы). Для обобщения полученных нных А. Ф. Капустинский широко привлекал периодический закон Д. И. Менде- ева, представления кристаллохимии, физико-химический анализ. В этих областях ания А. Ф. Капустинским выполнен ряд ценных исследований, представляющих льшой самостоятельный интерес. Результаты исследований А. Ф. Капустинского ироко применялись как самим автором, так и другими учеными в области геохимии металлургии.

Тотчас же после окончания химического факультета Московского государствен- го университета (в 1929 г.) А. Ф. Капустинский начал работать в термической лабо- тории Института прикладной минералогии (позже Всесоюзный институт минераль- го сырья) и продолжал работу в этом институте 12 лет.

В 1934 г. А. Ф. Капустинский был избран профессором физической химии Горь- вского университета, где он совмещал свою работу с работой в Москве до 1937 г. это же время он был командирован за границу и работал некоторое время в лабо- тории почетного академика Академии наук СССР, выдающегося американского еного Г. Н. Льюиса (Калифорнийский университет, США), оказавшего влияние на льнейшее развитие работ А. Ф. Капустинского.

С 1937 г. А. Ф. Капустинский — профессор Московского института стали, а с 43 г. и по настоящее время — профессор общей и неорганической химии Москов ого химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. В 1939 г. он избра- еном-корреспондентом Академии наук СССР, а с 1941 г. заведует лабораторией термо- мии Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии ук СССР.

Первый цикл работ А. Ф. Капустинского и сотрудников в области термохимии 929—1934 гг.) был посвящен изучению термодинамики сульфидов металлов — объек- в весьма важных для металлургии, геохимии и аналитической химии. Эксперимен- льные исследования проводились в широком диапазоне температур (от комнатной мпературы и до 1500°) с применением разнообразных современных методик (прямые лориметрические определения теплот образования, измерения упругостей диссо- ации, электродвижущих сил и т. д.). В результате выполнения этих работ были лучены весьма важные для неорганической химии и геохимии термодинамические рактеристики ряда сульфидов, и положено начало систематической работы по тер-

модинамике кристаллических неорганических веществ, продолжаемой автором во
уже в течение 27 лет.

В процессе обобщения накопившегося материала по термодинамике кристалличе
ских бинарных соединений А. Ф. Капустинский ведет исследования в области криста
лохимии и в 1933 г. формулирует один из важнейших принципов кристаллохими
(получивший название «второго принципа»): «энергия кристалла и свойства, от не
зависящие, определяются числом ионов, их радиусами и их поляризационными свой
ствами».

Формулировке этого принципа предшествовало открытие А. Ф. Капустински
существования пропорциональности между структурными коэффициентами (множи
телями Маделунга), с одной стороны, и числом ионов и отношением действительно
межионного расстояния к сумме гольдшмидтовских радиусов, с другой стороны. От
сюда можно было вывести простое уравнение для энергии решетки ионного кристалла
широко известное в литературе под названием «уравнения Капустинского».

Для расчета при помощи этого уравнения не требуется предварительного опреде
ления методами рентгеноструктурного анализа пространственного расположения ио
нов и расстояний между ними, а это, в свою очередь, открывает широчайшие возмож
ности вычисления энергии решетки самых разнообразных соединений (в том числе
несинтезированных), а также нахождения радиусов ионов из термохимических данных
Радиусы, впервые вычисленные таким методом Капустинским, получили названи
термохимических (или «термических»).

Наибольшее число работ А. Ф. Капустинский посвятил термодинамике криста
лических неорганических веществ. В результате этих исследований А. Ф. Капусти
ского и его учеников (И. А. Коршунов, Б. К. Веселовский, К. С. Баюшкина
Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, К. А. Новосельцев, Л. М. Шамовский, М. С. Стаханова
О. Я. Самойлов и др.) были получены данные по термодинамике окислов, сульфидо
селенидов, теллуридов, галогенидов, пероксидов, карбонатов, оксалатов, селенато
и некоторых других соединений. В 1937 г. А. Ф. Капустинским (совместно с Л. М. Ша
мовским и К. С. Баюшкиной) были выполнены исследования по термохимии изотопо
На основе термодинамических данных А. Ф. Капустинский внес существенный вкла
в теорию процесса получения серной кислоты. Термодинамические данные А. Ф. Ка
пустинского и его школы широко известны. Они включены в ряд справочников
монографий и широко используются в многочисленных статьях и книгах. В недав
вышедшем справочнике «Selected values of chemical thermodynamic properties» (Ва
шингтон, 1952), А. Ф. Капустинский — один из наиболее часто цитируемых авторо
Большое значение для советских исследователей в различных областях химии и хи
мической технологии имело появление в 1949 г. книги группы авторов (Э. В. Брицк
А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова
Б. И. Анваер) «Термические константы неорганических веществ».

В ряде работ А. Ф. Капустинский развивал интересные обобщения, относящиес
к области термодинамики и кристаллохимии.

Одной из самых важных работ такого рода явились точная формулировка и ана
лиз положения о приближении энтропии к нулю при бесконечно большом давлени
названного А. Ф. Капустинским «четвертым началом термодинамики» и имеюще
большое значение, особенно, для геохимических проблем. Развивая это положени
А. Ф. Капустинский сделал многие интересные выводы и, в частности, показал, чт
направление изменений при глубоком охлаждении и высоких давлениях одно и то же

Еще в 1944 г. А. Ф. Капустинский показал, что энтропия ионов в растворе и эн
тропия простых тел являются периодическими функциями, и, таким образом, впервы
распространил периодический закон Д. И. Менделеева на область термодинамически
функций состояния.

Правило термохимической логарифмики, сформулированное А. Ф. Капустински
в 1948 г. на основе анализа совокупности имеющихся термохимических данных, ши
роко применяется для корректирования соответствующих данных, их экстраполяци
и интерполяции. Это правило устанавливало наличие линейной зависимости межд
теплотой образования соединения (с одним и тем же катионом или анионом), отнесе
ной к грамм-эквиваленту, и логарифмом порядкового номера элемента.

В дальнейшем были установлены границы применимости указанного правила
разъяснены причины кажущихся отклонений (в работах, выполненных совмест
с Ю. М. Голутвиным), а само правило распространено на область энергии кристалл
ческой решетки, теплот гидратации ионов и теплот растворения солей.

В кратком очерке можно только упомянуть о работах, проведенных А. Ф. Кап
стинским с учениками или по его инициативе, по термохимии комплексных соединени
растворимости газов и твердых тел, исследованию ряда свойств растворов электрол
тов и вычислению таких характеристик ионов, как теплоемкость, энтропия, кажущий
объем, теплопроводность и др.

Обобщая имевшиеся и полученные им данные, А. Ф. Капустинский установил р
правил и закономерностей для энтропии ионов в растворе, ионной энтропии раство
ния, теплоемкости, теплопроводности и других свойств ионов и их связи с радиуса
ионов в водных растворах; эти радиусы закономерно связаны с кристаллохими
скими радиусами ионов.

Упомянутые выше кристаллохимические работы А. Ф. Капустинского также

чили в последующие годы дальнейшее развитие и уточнение. В 1943 г. им было предложено «универсальное уравнение энергии решетки ионных кристаллов»; в 1956 г. этом уравнении А. Ф. Капустинский совместно с К. Б. Яцимирским уточнил выраение для репульсивного члена.

Кристаллохимические работы А. Ф. Капустинского нашли положительную оценку геохимиков, и они часто и широко использованы в работах крупнейшего советского еного А. Е. Ферсмана и других.

Интересен ряд работ А. Ф. Капустинского, посвященных периодической системе ементов Д. И. Менделеева, в этом цикле следует упомянуть понятие об атомах-изорах. Было развито представление о том, что периодическая система элементов соит из четырех циклов (протоэлементы, типические элементы, элементы первичной стройки и элементы вторичной достройки), связанных с особенностями сложной руктуры атомных ядер. Было введено понятие электронной изомерии атомов, котоя может проявиться при высоких давлениях. Оригинальны мысли А. Ф. Капустиного о химии земного шара, взятого в целом, вытекающие из кристаллохимических термодинамических обобщений автора и приводящие к интересным выводам об оттствии химических превращений в глубине земного шара.

Серия работ А. Ф. Капустинского и его учеников посвящена вопросам физикомического анализа. Весьма тщательные исследования ряда систем с применением нких и совершенных методик позволили выявить существование ряда новых соединий, был предложен новый вид диаграмм: диаграммы состав—энергия активации.

А. Ф. Капустинский интенсивно работал в области истории химии и написал ряд атей и монографий.

Многочисленные и разнообразные научные исследования А. Ф. Капустинского шли свое отражение в 230 печатных работах, среди которых имеется несколько нографий.

А. Ф. Капустинский в течение многих лет вел активную педагогическую работу Московском, Казанском и Горьковском университетах, в Московском институте ли и Менделеевском химико-технологическом институте. Он известен как блестящий ктор и воспитатель большого числа квалифицированных научных работников и деяей промышленности.

Свыше 15 лет А. Ф. Капустинский занимает пост заместителя главного редактора рнала «Известия Отделения химических наук Академии наук СССР». С 1946 г. он одит в состав Главной редакции второго издания Большой советской энциклопедии, зглавляя раздел химии.

Правительство высоко оценило заслуги А. Ф. Капустинского перед Родиной, нарадив его орденом Трудового Красного Знамени и несколькими медалями.

Большое число интересных и важных работ, выполненных в самые последние годы, идетельствует о творческом подъеме и полном расцвете сил А. Ф. Капустинского настоящее время. Его научное дарование, энергия и трудоспособность позволят у сделать еще много для развития науки на благо нашей Родины.

Все советские ученые поздравляют А. Ф. Капустинского в день его пятидесятития и желают ему новых больших творческих успехов.

К. Б. Яцимирский

СОДЕРЖАНИЕ

М. И. Темкин. Кинетика реакций на поверхностях твердых тел и проблема катализатора наибольшей активности . . . .

Л. И. Голубенкова, Г. Л. Слонимский и В. А. Каргин. Исследование процесса отверждения фенольно-формальдегидных резольных смол. III. Исследование резитов 2

Н. А. Шишаков. Исследование атомно-молекулярного строения некоторых окисей методом радиального распределения 3

А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский. К вопросу о зависимости между изменениями температуры, давления и состава бинарных азеотропов 4

В. Н. Флёров. О процессе старения «пересыщенных» цинкатных растворов 4

Н. Д. Томашов и О. Г. Дерягина. Распределение эффективности работы катода по его поверхности в условиях коррозии с окислительной деполяризацией 5

И. А. Зубович. Смешанные адсорбционные катализаторы. III. Активность смешанных металлических катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода 6

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков. Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. II. Коррозия железа в растворах замедлителей 7

С. П. Детков. Динамический метод определения упругости паров металлов 8

И. Я. Тюряев, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов и Е. А. Сарычева. Скорость зауглероживания катализатора при дегидрировании н-бутана 9

Д. С. Циклис и А. Н. Кофман. Фазовые равновесия в системе вода— ацетальдегид — метанол 10

С. Е. Бреслер, Т. В. Шереметева, С. Я. Френкель и М. Г. Женевская. Изучение полимеризации п-третичного бутилфенилметакрилата 10

О. С. Ксенжек и В. В. Стендер. Поляризация внутренней поверхности трубки. 11

А. Д. Степухович и Б. И. Хайкин. Кинетика цепного заторможенного распада пропана и изобутана с участием нескольких активных центров 12

Ю. Н. Вольнов. Взаимодействие хлорного, бромного и йодного олова с некоторыми алифатическими спиртами 13

А. А. Баландин и С. Л. Киперман. К вопросу о кинетике дегидрогенизации спиртов 13

В. П. Скрипов. Функция распределения для систем, находящихся в однородном внешнем поле и содержащих переменное число частиц 15

В. М. Чередниченко и М. И. Темкин. Влияние внутренней диффузии на протекание гетерогенной каталитической реакции, тормозимой продуктом 15

Ф. Т. Нечай. К вопросу об измерении показателя преломления кристаллических тел. 16

С. С. Бацанов и В. И. Пахомов. Новые методы количественного изучения водородной связи 17

А. А. Клочихин и П. Г. Маслов. К термодинамическим расчетам процессов горения водородно-кислородных смесей 18

О. М. Полторак. К вопросу о понятии «области миграции» в теории активных ансамблей. 18

А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельникова и В. П. Лебедев. Магнетохимия активных центров. IV. Зависимость магнитной восприимчивости адсорбционных платиновых катализаторов от температуры прокаливания 19

И. З. Фишер и Б. В. Бокуть. Поверхностный слой одномерной жидкости 20

Э. А. Айказян и Ю. В. Плесков. Электрохимическое окисление и восстановление некоторых органических соединений на вращающемся дисковом электроде 20

Ю. Н. Шейнкер, В. В. Кушкин и И. Я. Постовский. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. II. Инфракрасные и ультрафиолетовые спектры и строение 2-аминопроизводных тиазола 21

А. Г. Натрадзе и К. Н. Новикова. Фазовое равновесие жидкость — пар в системе метанол — хлороформ при давлениях 600, 500, 400 *мм* рт. ст. 22

Л. Н. Антипин и Ю. Б. Холманских. О природе «вторых» потенциалов в расплавленных солях 23

В. П. Морозов. Силовые постоянные и коэффициенты влияния трехатомных нелинейных гидридов 23

Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин и С. С. Медведев. Кинетика совместной полимеризации хлористого винила с некоторыми ненасыщенными соединениями 24

А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков. Абсолютные изотермы адсорбции паров нормального, изо- и циклопентанов на кварце и силикагелях 25

Методы и техника физико-химического исследования

Г. Муттик. Вакуумные регистрирующие весы для исследования кинетики и равновесия в гетерогенных системах 263

Дискуссия

А. Шилов. Об отношении идей Н. А. Шилова к современным представлениям о механизме гомогенного катализа 266

Хроника

Б. Яцимирский. Анатолий Федорович Капустинский (К 50-летию со дня рождения) 267

CONTENTS

I. Temkin. Kinetics of Reactions of the Surfaces on Solids and the Problem of the Catalyst of the Maximum Activity 3

I. Golubenkova, G. L. Slonimsky and V. A. Kargin. Investigation into the Process of Curing of Phenolformaldehyde 27
A. Shishakov. A Study on the Atomic-Molecular Structure of Some Oxides by the Radial Distribution Method 33
V. Storonkin and A. G. Morachevskiĭ. On the Relation between Changes in Temperature, Pressure and the Composition of Binary Aseotropes 42
N. Flerov. On the Process of „Supersaturated" Zincate Solutions 49
D. Tomashov and O. G. Deryagina. Surface Distribution of the Working Effectivity of a Cathode under Conditions of Corrosion with Oxidative Depolarization 55
A. Zubovich. Mixed Adsorption Catalysts III. The Activity of Mixed Metallic Catalysts on Alkaline Earth Metal Carbonates in the Decomposition of Hydrogen Peroxide 61
L. Rosenfel'd, I. K. Marshakov. „Crevice Corrosion„ of Iron in Solutions of Corrosion Inhibitors 72
P. Detkov. The Dynamic Method of Determining Metal Vapor Pressures . . 83
Ya. Turyaev, A. N. Bushin, R. K. Mikhailov and E. A. Sarycheva. The Rate of Catalyst Carbonization in the Denydrogenation of n-Butane 93
S. Tsiklis and A. N. Kofman. Phase Equilibria in the System Water — Acetaldenyde — Methanol 100
E. Bresler, T. V. Sheremet'eva, S. Ya. Frenkel' and M. G. Zhenevskaya. A Study of the Polymerization of p-tert-Butylphenymethacrylate 109
S. Ksenshek and V. V. Stender. Polarization of the Inner Surface of a Tube 117
D. Stepukhovich and B. I. Khaikin. Kinetics of the Multi-Centered Chain Retardation of Propane and Isobutane Decomposition at LPW Pressures 128
. N. Vol'nov. The Reaction of Tin Clorides, Bromides and Iodides with Some Aliphatic Alcohols. 133
A. Balandin and S. L. Keperman. On the Kinetics of the Dehydrogenation of Alcohols 139
P. Skrypov. The Partition Function of a System of Varying Numbers of Particles JR of a Uniform External Field 150
M. Cherednichenko and M. I. Temkin. The Effect of Internal Diffusion of the Course of a Catalytic Reaction Retarded by the Reaction Product 157
T. Nechai. Concerning the Measurement of the Refractivity Index of Crystals 165
S. Batsanov and B. L. Pakhomov. New Quantitative Methods of Investigating the Hydrogen Bond. II. Molar Refractions 170
A. Klochikhin and P. G. Maslov. The Thermodynamic Calculations of the Burning Process of Hydrogen-Oxygen Mixtures 181
M. Poltorak. On the Conception of the „Region of Migration" in the Theory of Active Ensembles. 188
A. Lopatkin, N. V. Strel'nikova, and V. P. Lebedev. The Magnetochemistry of Active Centers. IV. The Dependence of the Magnetic Susceptability of Platinum Adsorption Catalysts on the Temperature of the Heat Treatment 195

I. Z. Fisher and B. V. Bokut'. The] Surface Layer of a One-Dimensional Liquid 2

E. A. Aikasyan and Ya. V. Pleskov. The Electrochemical Oxidation and Reduction of Some Organic Compounds at the Rotating Disc Electrode . . . 2

Yu. N. Sheinker, V. V. Kushkin and I. Ya. Postovskiĭ. The Tautomerism of Some Heterocyclic Derivatives. II. The Infrared and Ultraviolet Spectra and the Structure of the 2-Amino Derivatives of Thiazole 2

A. G. Natrandze and K. N. Novikova. Liqiud-Vapor Phase Equilibrium in the System Methanol-Chloroform at Pressures of 600, 500, 400 мм. Hg. 2

L. N. Antipin and Ya. B. Kholmanskikh. On the Nature of the „Second" Potentials in Molten Salts. 2

V. P. Morozov. The Force Constants and Action Coefficients of Non-Linear Triatomic Hydrides 2

G. V. Tkachenko, P. M. Khomikovskiĭ, A. D. Abkin and S. S. Medvedev. The Kinetics of the Co-polymerization of Vinyl Chloride and Certain Unsaturated Compounds 2

A. V. Kiselev and Ya. A. El'tekov. The Absolute Adsorption Isotherms of Normal Iso- and Cyclo-Pentane Vapors on Quartz and Silica Gels . . . 2

Experimental Methods and Techniques

B. B. Muttik. A Recording Vacuum Balance for Studying the Kinetics and Equilibria of Heterogeneous Systems 2

Discussion

E. A. Shilov. On the Relationship between N. A. Shilov's Theories and Modern Concepts on the Mechanism of Homogeneous Catalysis 2

News

K. B. Yatsimirskiĭ. Analotoliĭ Fedorovich Kapustinskiĭ (On the 50th Anniversary of His Birth) 2

ИЗВЕЩЕНИЕ

Редакция Журнала физической химии доводит до сведения авторов, что, ввиду большой перегрузки портфеля, Редакция не в состоянии обеспечить своевременную публикацию статей, объем которых превышает 15 страниц на машинке (через 2 интервала). В этот объем включаются также и рисунки, из расчета $^1/_8$ страницы на рисунок.

Объем письма в Редакцию не должен превышать 4 страниц на машинке, причем в этом случае допускается не более трех рисунков.

Статьи большего объема Редакция вынуждена будет сокращать по согласованию с автором, что неизбежно приведет к затягиванию сроков публикации.

-00369 Подписано к печати 23/II 1957 г. Печ. л. 23,29+2 вкл. Уч.-изд. л. 24,6
ормат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $8^1/_2$ Зак. 1075. Тираж 4025 экз.

-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.